UNTERSUCHUNGEN ÜBER NATRIUMAMID
NEBST EINEM ANHANG ÜBER QUANTITATIVE BESTIMMUNG DER SALPETERSÄURE

* * * * * * ALOIS SCHAIDHAUF.

Untersuchungen über Natriumamid

nebst einem Anhang

über

quantitative Bestimmung der Salpetersäure.

Von der K. Technischen Hochschule zu München zur Erlangung der Würde eines DOKTORS der technischen Wissenschaften (Doktor-Ingenieurs) genehmigte Dissertation.

Vorgelegt von

Alois Schaidhauf, Diplom-Ingenieur

aus **München.**

ACAD. LIBRAT. BIBL.

Referent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. G. Schultz.

Tag der mündlichen Prüfung: **21. November 1910.**

DRUCK VON J. B. GRASSL; MÜNCHEN.

Meinen lieben Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im anorganisch-chemischen Laboratorium der K. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Wilhelm Muthmann, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung nachstehende Untersuchungen ausgeführt wurden, meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Einleitung	1
Darstellung des Natriumamids	2
Analyse des Natriumamids	3
Physikalische Eigenschaften des erhaltenen Natriumamids	5
Chemische Eigenschaften des erhaltenen Natriumamids	6
Natriumamid und Jod	8
Natriumamid und Cyangas	10
Natriumamid und Cyanamid	18
Natriumamid und Ammoniumnitrat	25
Natriumamid und Stickoxyd	27
Natriumamid und Sauerstoff	31
Natriumamid und Quecksilberchlorid	35
Natriumamid und Schwefeldichlorid	38
Natriumamid und Chloroform	40
Natriumamid und Aethylalkohol	42
Natriumamid, Chloroform und Aethylalkohol	43
Natriumamid, Chloroform und Methylalkohol	56
Literaturübersicht	58
Anhang: Ueber quantitative Bestimmung der Salpetersäure	61

Einleitung.

Die von Gay-Lüssac und Thénard[1]) entdeckten Alkaliamide sind ausserordentlich reaktionsfähige Körper, über die bereits zahlreiche Experimentalarbeiten ausgeführt sind. Ein Literaturverzeichnis über diese Untersuchungen findet sich am Schlusse dieser Arbeit.

Speziell das Natriumamid, das ja in letzter Zeit grosse technische Bedeutung erlangt hat, bietet ein besonderes Interesse dar. Es schien mir daher wichtig, eine Reihe von Reaktionen dieses Körpers, über die sich in der Literatur bis jetzt nur unvollständige oder gar keine Angaben finden, näher auszuarbeiten. Ueber diese Untersuchungen soll im Folgenden berichtet werden.

[1]) Ann. de Chim. 78 I (1811) 269. Recherche physico-chim. 1,354.

Darstellung des Natriumamids.

Natriumamid entsteht durch Ueberleiten von Ammoniakgas über geschmolzenes Natrium.

Ausserdem bildet es sich durch Erhitzen von Natriumoxyd im Ammoniakstrom [1]).

Ferner beobachtete Joannis [2]), dass sich Natrium-Ammonium, $Na\,NH_3$, langsam in Wasserstoff und Kristalle von Natriumamid umsetzt.

Ruff und Geisel [3]) erwähnen ebenfalls, dass sich die Lösungen aller Akalimetalle in flüssigem Ammoniak bei Zimmertemperatur in Wasserstoff und das betreffende Amid verwandeln. Weiter fanden diese beiden Forscher, dass bei Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf die Akalimetallhydride unter Wasserstoffentwicklung das entsprechende Amid entsteht.

Zur Darstellung grösserer Mengen von reinem Natriumamid kommt natürlich nur die Bildung aus Ammoniak und Natrium in Betracht.

Für die Reinheit des Amids ist das Gefässmaterial von grösster Bedeutung. Glas und Porzellan dürfen wegen der aufschliessenden Wirkung des Natriumamids nicht verwendet werden. Nach eingehenden Versuchen von Dennis und Brown [4]) ist von allen Metallen das Nickel das gegen Natriumamid widerstandsfähigste Material.

Ich bereitete das Natriumamid in einem ähnlichen Apparat wie Dennis und Brown. Derselbe besteht aus einem geräumigen Eisenblechkasten von kreisförmigem Querschnitt. In den am oberen Rande befindlichen 4 cm breiten Falz kann ein Deckel eingefügt werden. Durch diesen Deckel führen

[1]) Titherley, Chem. News 69, 143.
[2]) Compt. r. 112, 392; Ber. d. Ch. Ges. 24 R., 292.
[3]) Ber. d. Ch. Ges. (1906) 39 I, 841.
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie (1904) 40, 82.

2 eiserne Röhren. Die eine davon, die Zuleitungsröhre, ist verschiebbar und durch eine Stopfbüchse in den Deckel gedichtet. An ihrem Ende trägt sie ein mit Silber gelötetes Rohrstück aus reinem Nickel. Die Ableitungsröhre ist unbeweglich und reicht nahe bis an den Boden des Kastens. Eine dritte Durchbohrung besitzt der Deckel zur Aufnahme eines Thermometers, das durch eine Hülse geschützt war. Am Boden des Kastens befindet sich auf einem Dreifuss eine Reinnickelschale von 10 cm Durchmesser.

In die Schale kam das Natrium, das möglichst rasch und sorgfältig von Verunreinigungen befreit wurde [1]). Dann wurde der Deckel aufgesetzt, wobei das Zuleitungsrohr hochgezogen war. Sofort wurde ein kräftiger Ammoniakstrom durch den ganzen Apparat geschickt und zugleich erhitzt. Der Deckel wurde durch Anfüllen des Falzes mit heissem Quarzsand nach Möglichkeit gedichtet. War alles Natrium geschmolzen, so wurde das Zuleitungsrohr durch Senken in das Natrium eingetaucht und der Ammoniakstrom gemässigt.

Ich arbeitete gewöhnlich bei einer Temperatur von ca. 280° mit 50—60 Gramm Natrium. Das Ammoniak, das einer mit flüssigem Ammoniak gefüllten Bombe entnommen wurde, ging vorher durch zwei mit geschmolzenem Aetzkali gefüllte Türme, dann noch durch drei Rohre, die mit Natrium angefüllt waren. Ich leitete den Ammoniakstrom stets 6—7 Stunden durch das Natrium, so dass die Reaktion in jedem Falle eine vollständige war.

Analyse des Natriumamids.

Es gibt drei Methoden, nach denen das Natriumamid quantitativ bestimmt werden kann.

Geuther und Beilstein [2]) lösten eine abgewogene Menge Natriumamid in verdünnter Salzsäure in einem langhalsigen Kolben, verdampften zur Trockne und bestimmten das Verhältnis zwischen dem gebildeten Natriumchlorid und Ammoniumchlorid.

[1]) Besonders zu empfehlen sind die sog. Natriumbrote, die ohne Petroleum in Blechbüchsen aufbewahrt werden. Bei Verwendung dieses Natriums ist man sicher, ein cyanidfreies Natriumamid zu bekommen.

[2]) Ann. Chem. 108 (1858) 88.

Titherley[1]) stellte das Verhältnis zwischen der Gewichtsvermehrung, die aus der Ueberführung des Natriums in das Amid resultierte, und dem Gewichte des entwickelten Wasserstoffes fest. Bei anderen Versuchen bestimmte er das Verhältnis zwischen dem Gewichte des angewandten Natriums und dem des gebildeten Produktes. Es ist klar, dass die Methoden nach Titherley schon in Anbetracht der Apparatur, die ich zur Darstellung des Natriumamids verwendete, nicht in Frage kamen, abgesehen davon, dass die letztere Methode einen Fehler, der durch Einwirkung der Luft oder Feuchtigkeit auf Natrium entstehen kann, nicht anzeigt; denn das Aequivalentgewicht von Natriumamid, Natriumhydroxyd und Natriumsuperoxyd ist fast das gleiche.

Am geeignetsten schien mir die Methode von Dennis und Brown. Nach derselben wird der Stickstoff- und der Natriumgehalt des Natriumamids bestimmt.

Die Analyse beruht darauf, dass das in einem Kjeldahl-Kolben befindliche abgewogene Natriumamid durch Wasser, welches man aus einem Tropftrichter zufliessen lässt, zersetzt wird. Das Ammoniak wird abdestilliert, in $^1/_2$ n. Salzsäure oder Schwefelsäure aufgefangen, der Ueberschuss der Säure wird mit $^1/_2$ n. Kalilauge und Methylorange als Indikator zurücktitriert. Das im Kolben zurückgebliebene Aetznatron wird mit $^1/_2$ n. Schwefelsäure gleichfalls titriert.

Als Vorlagegefässe verwendete ich zwei Peligotröhren, die mit 40 ccm $^1/_2$ n. Schwefelsäure gefüllt waren.

Um das Ammoniak vollständig aus dem Kolben zu entfernen, wurde die Lösung in einem Luftbade, das bis an den Stopfen des Kjeldahl-Kolbens reichte, zur Trockne eingedampft. Zugleich wurde ein trockner Luftstrom durch den Kolben geschickt, um einen Unterdruck sicher zu vermeiden.

Die Resultate waren fast durchweg sehr wohl befriedigend, nur in zwei Fällen, in denen die Temperatur bei der Darstellung des Amids auf etwa 200—230° gesunken war, wurde zu wenig Stickstoff und zu viel Natrium gefunden, sodass sich die Zusammensetzung des Produktes der des Natriumimids nähert. Es steht diese Wahrnehmung im Einklang mit

[1]) Journ. chem. soc. London 65 (1894) 504.

den Erfahrungen, welche Dennis und Brown machten [1]). Auf Vorhandensein von freiem Natrium kann der hohe Natriumgehalt nicht zurückgeführt werden, da das Produkt unter Wasser gebracht, keinen Wasserstoff entwickelte. Ein Gehalt an Aetznatron oder Natriumsuperoxyd könnte wohl den Stickstoffverlust, aber keineswegs den hohen Prozentgehalt an Natrium erklären.

Bestimmung des Natriumamids.

	Vers. bei 270—280°		Vers. bei 220—230°	Vers. bei c. 210°	Theorie
Angewandte Subst.	0,5139 g	0,4682 g	0,4491 g	0,5428 g	
Menge der zur Titration des Aetznatrons verbrauchten $^1/_2$ n. Schwefelsäure	26,4 ccm	24,2 ccm	26,1 ccm	32,7 ccm	
Gehalt an Natrium	59,1 %	59,4 %	66,8 %	69,3 %	58,9 %
Menge der durch das Ammoniak neutralisierten $^1/_2$ n. Schwefelsäure	26,1 ccm	23,6 ccm	18,0 ccm	19,8 ccm	
Gehalt an Stickstoff	35,6 %	35,3 %	28,1 %	25,5 %	35,9 %

Das frisch bereitete Natriumamid wurde auch immer auf einen event. Nitritgehalt mit Jodkaliumstärke untersucht. In den meisten Fällen trat keinerlei Blaufärbung ein.

Aufbewahrt wurde das Natriumamid im Dunkeln in einer Ammoniakatmosphäre.

Physikalische Eigenschaften des erhaltenen Natriumamids.

Das nach obiger Angabe dargestellte Natriumamid war schneeweiss und zeigte unregelmässigen Bruch und deutlich kristallinisches Gefüge. An der Bruchfälle zeigten die einzelnen Kristallflächen häufig einen perlmutterartigen Glanz. In einem Falle hatte das erhaltene Stück Natriumamid einen

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 40, 88.

Hohlraum von etwa 2,5 cm Durchmesser. Das Amid hatte sich hier in hellglänzenden, stark lichtbrechenden Kristallen von 2—3 mm Länge abgeschieden.

Natriumamid lässt sich sehr leicht pulverisieren.

Schmelzpunkt.

Die Schmelztemperatur wurde nach Titherley bestimmt (L. c.). Etwas geschmolzenes Natriumamid wurde rasch in eine von Ammoniakgas durchströmte Kapillare gebracht, dann wurden beide Enden zugeschmolzen. Reines Natriumamid schmilzt nicht plötzlich, sondern wird erst weich. Für die Schmelztemperatur kommt das Intervall von 150—156° in Betracht.

Chemische Eigenschaften des erhaltenen Natriumamids.

Verhalten zu Wasser.

Wurde das Natriumamid in Wasser gebracht, so zersetzte es sich unter starkem Zischen, dabei bildete sich eine grüngelbe Kugel, die auf der Oberfläche des Wassers ähnlich wie Natrium umherkreiste und schliesslich verschwand. Wurde diese Kugel in ihrer Bewegung gehindert, so explodierte sie. Bei der Zersetzung in Wasser wurde stets nur Ammoniak, niemals Wasserstoff entwickelt, was durch Einbringen von Natriumamid in ein mit Wasser gefülltes und in eine Schale mit Wasser tauchendes Eudiometerrohr festgestellt wurde.

Haltbarkeit des Natriumamids.

Beim Aufbewahren in einer mit Luft gefüllten Flasche wurde das Natriumamid bald braungelb. Es waren dann durch $^1/_{10}$ n Kaliumpermanganatlösung bestimmbare Mengen von Nitrit vorhanden, doch konnte im Gegensatz zu Winter[1]) niemals untersalpetrige Säure nachgewiesen werden.

In einer Ammoniakatmosphäre bleibt das Natriumamid sehr lange weiss und unverändert.

---

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. 26 (1904) 1484.

Verhalten des Natriumamids zu organischen Lösungsmitteln.

Für das Studium der Einwirkung von Natriumamid auf andere Körper wäre es von grösster Wichtigkeit gewesen, ein physikalisches Lösungsmittel für das Natriumamid zu finden; doch scheint ein solches nicht zu existieren.

Benzin und Benzol lösen das Amid nicht im geringsten.

Chloroform, Chlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff reagieren mit Natriumamid unter bestimmten Bedingungen.

Mit Alkohol entsteht Ammoniak.

Aether ist ohne jede Wirkung auf Natriumamid.

Auch Pyridin und Piperidin sind für Natriumamid keine Lösungsmittel.

Natriumamid und Jod.

Ephraim[1]) führte diese Reaktion in der Weise aus, dass er zu einer Suspension von feingepulvertem Natriumamid in Benzol Jod in kleinen Portionen zugab. Die Reaktion verläuft bei Zusatz von kleinen Mengen Jod nicht sehr energisch. Man sollte die Bildung von Hydrazin erwarten, es entstand jedoch Natriumjodid, Stickstoff und Ammoniak.

Die von Ephraim beschriebene Reaktion wurde unter etwas anderen Bedingungen wiederholt.

Das Jod wurde nicht in fester Form eingetragen, da doch die Möglichkeit vorhanden war, dass noch ungelöstes Jod mit Natriumamid zusammentreffe, wodurch die mildernde Wirkung des Benzols zum Teil aufgehoben werden konnte. Ich liess zu der benzolischen Suspension des Natriumamids eine ca. 5%ige Jodlösung in Benzol zufliessen.

Die Reaktion war eine äusserst langsame und selbst nach mehreren Wochen keine vollständige.

Ein Teil des Produktes wurde nach zweitägiger, ein anderer Teil erst nach 14tägiger Einwirkung untersucht. Die Resultate waren in beiden Fällen gleich.

Das feste Reaktionsprodukt hatte eine äusserlich grünliche Farbe angenommen. Durch wiederholtes Auskochen mit Benzol wurde es nur wenig heller. Es erwies sich als Natriumjodid und noch unzersetztes Natriumamid. Von den in Betracht kommenden Hydrazinjodiden, $N_2H_4 \cdot HJ$ u. $3\,N_2H_4 \cdot 2\,HJ$ war keines gebildet worden. Denn durch Behandlung des Reaktionsproduktes mit starker Kalilauge und Versetzen mit Fehlingscher Lösung konnte kein Hydrazin nachgewiesen werden.

Die abfiltrierte Benzollösung wurde mit Wasser gut durchgeschüttelt und die beiden Schichten in einer Scheidebürette

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Ch. (1905) 44, 185.

getrennt. Wäre Hydrazin in irgend einer Form in Benzol gelöst gewesen, so hätte der wässerige Auszug Fehling'sche Lösung reduzieren müssen, was aber nicht geschah.

Jodstickstoff war nicht entstanden, da sich dessen Anwesenheit durch Auftreten eines schwarzen Körpers gezeigt hätte.

Jodstickstoffammoniake konnten nicht vorhanden sein, weil sich dieselben nur bei niederer Temperatur bilden. Auch zeigte das Reaktionsprodukt keinerlei explosive Eigenschaften.

Es ist also selbst dann nicht möglich, mittels Jod und Natriumamid zum Hydrazin zu gelangen, wenn man die Reaktionsgeschwindigkeit auf ein Minimum herabsetzt.

Natriumamid und Cyangas.

Ich liess nun Cyangas auf Natrium einwirken in der Hoffnung, vielleicht auf diese Weise zum Hydrazin zu gelangen.

Vollkommen reines Cyangas erhält man durch Erhitzen von Quecksilbercyanid, dem man zweckmässig Quecksilberchlorid beimischt.

Durch den Tubus der Retorte, in der sich das Gemisch von Quecksilbercyanid und Quecksilberchlorid befand, wurde längere Zeit ein Strom von Stickstoff geleitet, der einer Bombe entnommen wurde. Da dieser Stickstoff etwa 0,5% Sauerstoff enthält, so wurde er erst durch ein auf Rotglut erhitztes Verbrennungsrohr, das mit wasserstoffreduziertem Kupfer angefüllt war, geschickt.[1]) Nachdem alle Luft aus der Retorte verdrängt war, wurde sie erhitzt. Das entweichende Cyangas nebst dem beigemengten Stickstoff wurde in einem Quecksilbergasometer von 1,5 Liter Inhalt aufgefangen.

Die Apparatur, mit welcher die Einwirkung des Cyangases unter Ausschluss der störenden Wirkung des Luftsauerstoffes studiert wurde, war folgende:

Der der Bombe entströmende Stickstoff passierte zuerst eine Waschflasche mit Schwefelsäure, dann das erwähnte mit Kupfer gefüllte Verbrennungsrohr. Das Verbrennungsrohr war mit dem einen Schenkel eines T-Rohres verbunden. Der andere Schenkel dieses T-Rohres stand mit dem Quecksilbergasometer mit dem Cyangas in Verbindung. Beide Verbindungen des T-Rohres trugen Schraubenquetschhähne. Das dritte Stück des T-Rohres stand mit 3 Chlorkalziumröhren in Verbindung, welche zu einem Verbrennungsrohr führten, in dem die Reaktion

[1]) In all den späteren Fällen, in denen mit Stickstoff gearbeitet wurde, wurde derselbe immer vor seiner Verwendung in der angegebenen Weise gereinigt.

stattfinden sollte. Dieses Rohr trug die Nickelschiffchen mit der Substanz. Es lag in einem Ofen, der als Luftbad diente. Die Temperatur konnte an drei in den Ofen eingeführten Thermometern abgelesen werden. Um ein Hineindiffundieren und bei eventl. Druckschwankungen ein Ansaugen von Luft und Wasserdämpfen auszuschliessen, wurde hinter das Verbrennungsrohr eine Chlorkalziumröhre und eine Flasche mit Stickstoff geschaltet. Ausserdem wurde durch einen am Ende des ganzen Systems angebrachten Schraubenquetschhahn im Rohre stets ein geringer Ueberdruck aufrecht erhalten.

Selbstverständlich wurden alle Gegenstände (Reibschalen, Schiffchen, Röhren usw.), mit denen Natriumamid in Berührung kam, zuerst sorgfältig getrocknet und erwärmt.

Die mit einer dünnen Schicht von gepulvertem Natriumamid beschickten Nickelschiffchen wurden in das Verbrennungsrohr eingeführt, während ein kräftiger Stickstoffstrom durch das Rohr ging. Dann wurde noch längere Zeit Stickstoff hindurchgeleitet, um die durch das Einführen der Schiffchen in das System gelangte Luft zu verdrängen. Hierauf wurde der Stickstoffstrom durch Cyangas ersetzt.

Die Reaktion findet in geringem Masse schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Sie verläuft beim Erwärmen ziemlich lebhaft. Zweimal trat bei ca. 120° schwaches Funkensprühen ein.

Versuch bei 20°.

Das Natriumamid färbte sich nach wenigen Sekunden an der Oberfläche schwach rötlich, dann braun bis schwarz und zeigte dann keine weitere Reaktion mehr.

Beim Erhitzen in einer Stickstoffatmosphäre auf etwa 50° wurde das Produkt heller und gegen 100° wurde es wieder weiss.

Der dunkle Körper war in sehr geringer Menge entstanden, sodass damit vorläufig nichts weiter anzufangen war.

In den folgenden Versuchen wurde zwischen der Verbrennungsröhre und dem Chlorkalziumrohr ein gebogenes Rohr eingeschaltet, das in eine Kältemischung tauchte, um etwaige Kondensate aufzunehmen.

Versuche bei 120—130°.

Das feingepulverte Natriumamid kam bei der Einwirkung von Cyangas schon bei einer Temperatur von ca. 120° zum Kochen und erstarrte dann bei der beibehaltenen Temperatur, anscheinend ohne weiter mehr zu reagieren, zu einer blasigen Kruste von rauher Oberfläche und weisser, an manchen Stellen gelblicher Farbe.

Bei der Reaktion war ziemlich viel Ammoniak frei geworden.

An den kälteren Teilen des Rohres, vor allem aber in der gekühlten Vorlage hatte sich eine Menge eines schwarzen Körpers angesetzt.

Untersuchung der Produkte. Obwohl ich wegen der Heftigkeit der Reaktion Hydrazinbildung kaum für möglich hielt, so wollte ich eine Prüfung auf Hydrazin doch nicht unterlassen. Die Vorlage wurde mit etwas Wasser ausgespült und dies dann mit Kalilauge und Fehling'scher Lösung versetzt. Es trat keine Reduktion ein. Ebensowenig reduzierte das in Wasser gelöste weisse Reaktionsprodukt die Fehling'sche Lösung. Auch das Produkt, das durch Einwirkung von Cyangas bei gewöhnlicher Temperatur erhalten wurde, war frei von Hydrazin.

1.) Untersuchung des weissen in den Schiffchen befindlichen Reaktionsproduktes. Dieses Produkt enthielt nur noch sehr geringe Mengen von Natriumamid, denn beim Lösen in Wasser trat nur an manchen Stellen schwache Ammoniakentwicklung auf.

Mit Salpetersäure angesäuert entstand auf Zusatz von Silbernitrat ziemlich viel von dem weissen, käsigen Niederschlag des Silbercyanids. Das Vorhandensein von Cyanid wurde durch die Berlinerblaureaktion bestätigt.

Setzte man zur wässerigen Lösung der Reaktionsprodukte Silbernitrat, ohne vorher anzusäuren, so fiel zuerst ein brauner Niederschlag aus. Nach wenigen Sekunden ging jedoch das Braun des Niederschlags in intensivstes Gelb über. Auf Zusatz von mehr Silbernitrat trat der braune Niederschlag wieder auf, um nach einiger Zeit wieder dem gelben zu weichen. Wurde schliesslich Silbernitrat bis zum Ueberschuss zugegeben, so blieb der braune Niederschlag bestehen und überdeckte

zum Teil den gelben. Zugleich konnte man auch weisse Flocken wahrnehmen. Dieser eigenartige Wechsel ist unschwer zu erklären und soll weiter unten noch besprochen werden.

Der gelbe Niederschlag war sehr schwer löslich in verdünntem Ammoniak, in Salpetersäure löste er sich leicht auf.

Schon die gelbe Farbe und die charakteristischen Löslichkeitsverhältnisse des Niederschlags liessen auf das von Geuther und Beilstein[1]) entdeckte und beschriebene Silbersalz des Cyanamids schliessen. Weitere Versuche bestätigten diese Vermutung.

In einem Röhrchen erhitzt, färbte sich der gelbe Körper zunächst grünlich, verpuffte dann, wobei weisse nach Cyan riechende Dämpfe ausgestossen wurden. Das zurückbleibende Pulver zeigte gräuliche Farbe. Der Körper verhielt sich also wie das von Drechsel[2]) beschriebene Silbercyanamid.

Ausserdem wurde direkt aus dem im Reaktionsprodukte vorhandenen Cyanamid das Kupfersalz nach der von Geuther und Beilstein (l. c.) angegebenen Weise dargestellt: Die wässerige Lösung wurde mit etwas Essigsäure angesäuert, dann mit Kupferacetat versetzt und nun vorsichtig mit starkverdünnter Kalilauge neutralisiert. Das Kupfersalz fiel in grossen, braunschwarzen Flocken aus. Nachdem es gut ausgewaschen war, wurde es in wenig Essigsäure gelöst und mit Silbernitrat versetzt, wodurch wieder das intensiv gelbe Silber-Cyanamid ausfiel.

Somit war unzweideutig nachgewiesen, dass bei obiger Reaktion Cyanamid entstanden war.

Es trat nun die Frage auf, in welcher Form das Cyanamid im Produkte vorhanden sei, ob es als (C N) N H_2 oder als (C N) N H Na oder als (C N) N Na_2 vorliege.

Die Möglichkeit, dass freies Cyanamid vorhanden sei, war nicht sehr gross, denn das Cyanamid zersetzt sich schon zum Teil bei 150° [3]). Sollte aber primär freies Cyanamid entstanden sein, so wäre es immerhin möglich gewesen, dass geringe Mengen davon übrig geblieben waren.

---

[1]) Ann. 108, 99.
[2]) J. pr. 11, 309.
[3]) Drechsel, j. pr. 16, 202.

Um das zu entscheiden, wurde die feinstpulverisierte Masse 2 Stunden in absolutem Aether auf dem Wasserbade digeriert. Dann wurde filtriert. Durch das Filtrat wurde ein trockener Strom von Salzsäuregas geleitet. Es entstand keine Spur eines Niederschlages von (C N) N H_2 · 2 H Cl. Von einem anderen Teile des Filtrates wurde der Aether verdunstet. Es hinterblieb nicht der geringste Rückstand. Somit konnte kein Cyanamid vorhanden sein, da dasselbe ja in Aether leicht löslich ist.

Die Abwesenheit des freien Cyanamids erklärt, warum im Reaktionsprodukte kein Dicyandiamid festgestellt werden konnte, das sich sonst sehr leicht, namentlich bei höherer Temperatur, aus dem Cyanamid bildet. Die Natriumsalze des Cyanamids sind eben nicht imstande, sich unter den vorliegenden Bedingungen zu polymerisieren. Wie die Untersuchung auf Dicyandiamid ausgeführt wurde, ist im nächsten Abschnitt „Natriumamid und Cyanamid" beschrieben.

Versetzt man (C N) N H_2 oder (C N) N H Na mit Silbernitrat, so wird Salpetersäure frei, dagegen kann keine freie Salpetersäure auftreten, wenn zu (C N) N Na_2 Silbernitrat gegeben wird.

War also im Reaktionsprodukt Mononatriumcyanamid vorhanden, so musste aus Zusatz von Silbernitrat freie Säure festzustellen sein.

Das verwendete Silbernitrat muss natürlich vollkommen neutral sein. Da das käufliche Silbernitrat etwas saure Reaktion zeigte, wurde es mit etwas verdünnter Natronlauge versetzt, gut durchgeschüttelt und filtriert.

Zur wässerigen Lösung des Reaktionsproduktes sowohl, als zur Silbernitratlösung wurde ein Tropfen Methylorange als Indikator gegeben. Beim Versetzen der Lösung mit Silbernitrat trat der Farbenumschlag von gelb nach rosa bei zwei Präparaten deutlich ein, ein Zeichen, dass Salpetersäure freigeworden war. Die Anwesenheit von Mononatriumcyanamid war somit bewiesen.

In drei Fällen gelang es mir nicht, das Auftreten von Salpetersäure mit Sicherheit nachzuweisen. Dass in diesen drei Reaktionsprodukten überhaupt kein Mononatriumcyanamid

vorhanden war, ist möglich, aber nicht unbedingt notwendig anzunehmen. Wenn nämlich nur wenig Mononatriumcyanamid dagegen aber eine verhältnismässig grosse Menge von unzersetztem Natriumamid vorhanden ist, so wird auf Zusatz von Silbernitrat im ersten Augenblick ein Farbenumschlag wegen des dichten dunkelbraunen Niederschlags von Silberoxyd nur schwer und unsicher festzustellen sein. Die Zeit aber, die das Silberoxyd braucht, um niederzusinken, reicht hin, um die geringe Menge von Salpetersäure zu neutralisieren.

Zweifellos enthielt jedes der Reaktionsprodukte eine grössere Menge von Dinatriumcyanamid, denn auf Zusatz von Silbernitrat entstand zwar sehr viel Silbercyanamid, aber es wurde immer nur verhältnismässig wenig oder überhaupt keine Salpetersäure gebildet. Zudem hat Drechsel festgestellt, dass Natriumamid und Mononatriumcyanamid beim Zusammenschmelzen Dinatriumcyanamid und Ammoniak geben.

Das weisse Reaktionsprodukt bestand demnach aus Cyanid, Mononatriumcyanamid, Dinatriumcyanamid und etwas unzersetztem Natriumamid.

Das Vorhandensein dieser Körper im Reaktionsprodukt macht den bereits erwähnten eigentümlichen Farbenwechsel des mit Silbernitrat erzielten Niederschlages erklärlich: Zuerst fiel braunes Silberoxyd aus, das von dem durch unzersetzt gebliebenes Natriumamid herrührenden Aetznatron stammte. Das wenige gleichzeitig ausgefallene gelbe Silbercyanamid wurde vom Silberoxyd überdeckt, während Silbercyanid anfangs als Silbernatriumcyanid in Lösung ging. Das gebildete Silberoxyd wirkt auf das vorhandene Cyanamid ein, wobei Silbercyanamid und Natriumhydroxyd entsteht, wie durch einen eigenen Versuch festgestellt wurde. Nach wenigen Augenblicken ist also das braune Silberoxyd verschwunden und an seine Stelle das gelbe Silbercyanamid getreten. Fügt man wieder etwas Silbernitrat hinzu, so fällt wieder Silberoxyd, um abermals nach kurzer Zeit zu verschwinden. Sobald aber alles Dinatriumcyanamid und Mononatriumcyanamid ausgefällt ist, bleibt das Silberoxyd bestehen. Durch einen Ueberschuss an Silbernitrat wird dann auch das Silbernatriumcyanid vollständig als weisses Silbercyanid gefällt.

2.) Untersuchung des schwarzen in der Vorlage befindlichen Körpers. Die erwähnte pechschwarze Substanz hatte sich an den Innenwänden der Vorlage als einheitlicher glatter Belag von spiegelnder Oberfläche abgeschieden, sodass man den Eindruck hatte, das Glas sei mit Lack ausgegossen. Dieser amorphe Belag liess sich durch Kratzen sehr leicht entfernen. Die abgelösten Teile bildeten elastische, aber spröde Blättchen.

Da bei der Reaktion viel Ammoniak entstanden war, so lag der Gedanke sehr nahe, der schwarze Körper sei Hydrazulmin, $C_4H_6N_6$; denn trockenes Ammoniak und Cyangas reagieren unter Bildung dieses Körpers.[1])

In der Tat zeigte er alle die Reaktionen des Hydrazulmins und konnte als solches identifiziert werden.

Bei mässigem Erhitzen auf einem Porzellandeckel schmolz er nicht, verwandelte sich aber sehr rasch zu einer porösen und voluminösen, nicht mehr glänzenden Masse, die erst durch starkes Glühen verflüchtigt werden konnte. Nach Jakobsen und Emmerling verwandelt sich Hydrazulmin beim Erhitzen in Paracyan, das nur schwer zu verflüchtigen ist.

Der erhitzte Körper löst sich im Wasser nicht im geringsten. Das Wasser blieb vollständig farblos. Ausserdem trat auch keine Lösung in Alkohol und Ammoniak ein. In Kalilauge löste er sich teilweise, in konz. Schwefelsäure vollständig mit gelbbrauner Farbe. Diese Löslichkeitsverhältnisse weisen ebenfalls auf Paracyan hin.

Das ursprüngliche Reaktionsprodukt löste sich wenig im Wasser und zwar mit gelbbrauner Farbe. Die Lösung zeigte violette Fluorescenz, reagierte alkalisch und roch schwach nach Ammoniak. Zugleich war der ursprünglich dichte Körper sehr voluminös geworden.

Offenbar war das Hydrazulmin durch Aufnahme von Wasser in Azulminsäure übergegangen:[2])

$$C_4H_6N_6 + H_2O = N\,H_3 + C_4H_5N_5O$$

Nach dem Abfiltrieren wurde etwas von diesem Körper in Kalilauge gelöst. Die Lösung fluoreszierte intensiv grün des-

[1]) Jacobsen und Emmerling, B. d. D. ch. G. 4, 949.

[2]) Jacobsen und Emmerling, B. d. D. ch. G. 4, 949.

gleichen eine Lösung in konz. Schwefelsäure. Es zeigten sich alle von Emmerling und Jakobsen beschriebenen Eigenschaften der Azulminsäure ausserordentlich deutlich.

Ausser Zweifel wurde das Vorhandensein des Hydrazulmins durch Ueberführung in Azulmoxin, $C_4H_3N_5O_2$ gestellt. Ich liess einen Teil des gepulverten schwarzen Körpers einen Tag lang in Wasser liegen, sodass sich Azulminsäure bilden konnte. Die voluminös gewordenen Flocken wurden abfiltriert und längere Zeit in Salpetersäure (sp. Gew. 1,4) auf dem Wasserbade erwärmt. Der Körper löste sich vollständig mit orangegelber Farbe und schied sich aus der konz Lösung in der gleichen Farbe aus. In Wasser löste sich der erhaltene Körper nicht, in konz. Schwefelsäure dagegen leicht und mit intensiv hellgrüner Fluoreszenz. Ammoniak löste ihn ebenfalls und zwar mit blaugrüner Fluoreszenz. Auf Zusatz von Silbernitrat zur ammoniakalischen Lösung entstand nach wenigen Sekunden ein Niederschlag von braunroten Flocken. Es lag also in der kristallinisch ausgeschiedenen orangegelben Verbindung Azulmoxin vor, das durch Oxydation der Azulminsäure entstanden war.

Ob nun der schwarze Körper aus reinem Hydrazulmin bestand, wurde nicht entschieden. Wahrscheinlich enthielt er noch Beimengungen, die keine charakteristischen Reaktionen zeigen und schwer zu isolieren sind.

Natriumamid und Cyanamid.

Das Cyanamid wurde zuerst nach Drechsel [1]) und Vollhard [2]) aus Thioharnstoff und Quecksilberoxyd dargestellt. In eine kalte, nicht ganz gesättigte Lösung von Thioharnstoff wurde frisch gefälltes Quecksilberoxyd eingetragen und immer sogleich gut verrührt. Dabei spielt sich folgender Prozess ab:

$$N H_2 C S N H_2 + Hg O = N Hg \cdot C S \cdot N H_2 + H_2 O$$
$$N Hg C S N H_2 = Hg S + (C N) N H_2$$

Nach Vollhard soll ein Ueberschuss von Quecksilberoxyd vermieden werden, da sonst das unlösliche Quecksilbersalz des Cyanamids entsteht. Ich halte jedoch einen geringen Ueberschuss von Quecksilberoxyd für nötig, wenn man wirklich reines Cyanamid bekommen will. Der Verlust an Cyanamid, der dadurch entsteht, ist nicht gross, aber man vermeidet so die Gefahr, ein durch Thioharnstoff verunreinigtes Produkt zu erhalten.

Nach dem Filtrieren dampft man die Flüssigkeit möglichst rasch auf dem Wasserbade nach Zusatz eines Tropfens Essigsäure auf ein kleines Volumen ein und entfernt den Rest des Wassers mit der Luftpumpe im Schwefelsäure-Exsikkator. Das erstarrte Rohprodukt wird in absolutem Aether gelöst, von der meist grossen Menge des unlöslichen Dicyandiamids abfiltriert und nach dem Abdestillieren des Aethers über Schwefelsäure wieder zum Kristallisieren gebracht.

Später stellte ich das Cyanamid auch nach einer anderen Angabe Drechsels [3]) aus dem billigen technischen ca. 80 %igen Dinatriumcyanamid her. Das gelöste Dinatriumcyanamid wird mit Silbernitrat in das gelbe Silbercyanamid umgesetzt, das abgenutschte Silbercyanamid in verdünnter Salpetersäure gelöst, von Verunreinigungen, wie Chlorsilber, Silber-

[1]) J. pr. 11, 284.
[2]) J. pr. 9 (1874) 24.
[3]) J. pr. 21, 78.

cyanid abfiltriert, mit Ammoniak wieder als Silbercyanamid gefällt, vollständig ausgewaschen und mit verdünnter Salzsäure zerlegt. Hierauf wird vom Silberchlorid abfiltriert und aus dem Filtrate das Cyanamid, wie nach der vorigen Angabe, abgeschieden.

Beide Methoden sind leicht auszuführen, aber bei beiden kommt es nicht selten vor, dass man beim Einengen der Lösung neben Cyanamid ziemlich viel Dicyandiamid erhält.

Reaktion zwischen Natriumamid und Cyanamid.

Da das Cyanamid nach einiger Zeit auch bei gewöhnlicher Temperatur spontan in Dicyandiamid übergeht, so wurde das verwendete Cyanamid noch unmittelbar vor dem Versuch auf seine Reinheit geprüft. Es schmolz bei 40°, war also frei von Dicyandiamid (Schmelzp. 205°).

Merkwürdigerweise reagieren Natriumamid und Cyanamid schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Verpuffung, wenn sie auch nur in ganz leichte Berührung miteinander gebracht werden.

Um die Bildung von Oxydationsprodukten, die durch Einwirkung des Luftsauerstoffes hätten entstehen können, möglichst zu vermeiden, wurde in folgender Weise verfahren:

In einen gläsernen, auf eine Glasplatte aufgeschliffenen Recipienten wurde eine mit dem Cyanamid beschickte Nickelschale gebracht. Durch den im obersten Teil des Recipienten befindlichen Tubus führten zwei Glasröhren. Die eine reichte nur bis zum unteren Ende des Pfropfens. Durch sie wurde Stickstoff zugeleitet. Die andere Röhre reichte bis an die Oberfläche des Cyanamids, ohne dies zu berühren. Sie diente als Ableitungsrohr des Stickstoffs und zugleich als Zuführungsrohr für das gepulverte Natriumamid. Nachdem aus dem Recipienten alle Luft durch einen raschen Stickstoffstrom verdrängt war, wurde durch die eine Röhre etwas gepulvertes Natriumamid eingeführt, wobei der Stickstoffstrom dem hinunterfallenden Pulver entgegenströmte.

Die Reaktion trat beim Zusammentreffen des Natriumamids mit dem Cyanamid augenblicklich ein. Die ganze Glasglocke erfüllte sich mit einem weissen Dampf, der sich an der

Wandung der Glocke und am Boden als weisses Sublimat absetzte. Zugleich konnte man einen starken Geruch nach Ammoniak wahrnehmen.

Das in der Nickelschale befindliche Reaktionsprodukt, das sogleich nach der Reaktion erstarrte, zeigte eine glatte, schwach glänzende Oberfläche, war von gelblich weisser Farbe und besass eine weit grössere Härte als Natriumamid. Mit Wasser reagierte es nicht, wenn ihm nicht etwas Natriumamid anhaftete. Es löste sich im Wasser zum Teil ziemlich leicht auf, der Rest war auch in heissem Wasser schwer löslich.

Untersuchung der Produkte. Zu erwarten war die Bildung von Natriumcyanid und Hydrazin.

Natürlich durfte man bei der ziemlich hohen Reaktionstemperatur kaum daran denken, etwa Hydrazin feststellen zu können. Dies würde sich, im Falle es entstanden war, jedenfalls zersetzt haben.

Befremdend war aber, dass auch nicht eine Spur von Cyanid gebildet war. Weder die Berliner Blaureaktion noch die Rhodaneisenreaktion konnten mit der wässerigen Lösung des Produktes hervorgebracht werden.

Es musste also der Prozess in ganz anderer Weise verlaufen sein.

1.) Untersuchung des Sublimates. Das weisse, schneeartige Sublimat, das sich an den Wänden der Glocke angesetzt hatte, enthielt freies Cyanamid, was durch Extrahieren mit absolutem Aether und Schütteln der ätherischen Lösung mit Silbernitrat festgestellt wurde.

Ausserdem war Dicyandiamid vorhanden und eine sehr geringe Menge einer in Wasser schwer löslichen Substanz, von der es nicht möglich war, eine für Versuche genügende Menge zu erhalten.

Das Dicyandiamid wurde durch die von Haag [1]) angegebene Reaktion festgestellt: Das Produkt wurde in wenig konz. Salzsäure auf einem Uhrglase gelöst und die überschüssige Salzsäure im Vakuum eines mit Kalziumoxyd gefüllten

[1]) Ann. 122, 31.

Exsikkators verdunstet. Dabei geht vorhandenes Dicyandiamid in salzsaures Dicyandiamidin, $C_2 H_6 N_4 O \cdot H Cl + aqu.$, über. Der trockene Rückstand wird in Wasser gelöst und zur Lösung ganz wenig einer sehr verdünnten Kupfersulfatlösung zugegeben. Setzt man nun etwas Natronlauge zu, so färbt sich die Flüssigkeit, falls Dicyandiamid vorhanden war, meist schon in der Kälte schön violett und scheidet nach einiger Zeit einen schönen rosenroten pulverigen Niederschlag von der Zusammensetzung $Cu\ (C_2\ N_4\ H_5\ O)_2$ aus.

In dem vorliegenden Falle war es nötig, einen Versuch zu machen, ob nicht etwa das Cyanamid durch Lösen in konz. Salzsäure in Dicyandiamid übergehe. Es zeigte sich, dass dabei nicht eine Spur von Dicyandiamid entsteht. Das Dicyandiamid befand sich also schon als solches im Reaktionsprodukte.

2.) Untersuchung des als Schmelze erstarrten Produktes. Das feingepulverte Produkt wurde zwei Stunden mit absolutem Aether auf dem Wasserbade digeriert. Das Filtrat enthielt keine Spur von Cyanamid.

Nach dem Abdampfen des Aethers blieb kein Rückstand. Das Reaktionsprodukt war also in absolutem Aether unlöslich.

Mononatriumcyanamid und Dinatriumcyanamid waren nicht vorhanden.

Dicyandiamid konnte nach der früher angegebenen Weise festgestellt werden; doch konnte es nur einen verhältnismässig geringen Teil des Produktes ausmachen, da nur ein kleiner Teil desselben in kaltem Wasser leicht löslich war. Der grössere Teil des Produktes ging erst nach anhaltendem Kochen in Wasser allmählich bis auf einen kleinen Rest in Lösung. Beim Abkühlen dieser Lösung fiel ein weisser, flockiger, voluminöser Niederschlag aus, der sich unter dem Mikroskop als äusserst feinkristallinisch zeigte.

Beim Kochen in verdünnter Natronlauge löste sich das Reaktionsprodukt vollständig und erstarrte bei einer gewissen Konzentration zu einem Brei von haarfeinen Nadeln.

In konz. Schwefelsäure löste sich das Produkt unter starker Erwärmung, wurde aber anfangs nur schwer davon benetzt. Wurde diese Lösung mit Wasser versetzt, so fiel ein weisser kristallinischer Niederschlag aus.

Dieses Verhalten zu Wasser, Natronlauge, konz. Schwefelsäure, dann die Schwerlöslichkeit in verdünnter Salzsäure, machten das Vorhandensein einer grösseren Menge von Melamin[1]) (C_3 N_6 H_6) wahrscheinlich.

Um das Melamin von anderen Körpern, wie Dicyandiamid möglichst zu trennen und sicher identifizieren zu können, wurde ein ziemlich grosser Teil des Produktes in viel kochendem Wasser aufgelöst und von einem geringen nicht gelösten Rückstand heiss abfiltriert. Der beim Erkalten der Lösung ausfallende Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt.

Das Filtrat wurde dann noch bis auf etwa $^1/_4$ des ursprünglichen Volumen eingeengt, sodass beim Abkühlen abermals eine kleine Menge eines weissen Niederschlages erhalten wurde.

Das Filtrat von diesem Niederschlage wurde auf dem Wasserbade weiter bis auf wenige Tropfen eingedampft. Diesmal schieden sich beim Abkühlen kleine Kristalle ab, die den Boden des Glases mit einer Kruste bedeckten.

Zuerst wurden die beiden Niederschläge untersucht. Sie waren in ihren Eigenschaften ganz gleich.

Nach gründlichem Auswaschen mit warmem Wasser wurden sie durch Aufstreichen auf einen Tonteller lufttrocken gemacht. Ursprünglich schneeweiss, waren sie beim Trocknen etwas gelblich geworden. Ihr Gewicht war ausserordentlich gering.

Beim Erhitzen auf 310° in einer Kapillare blieben sie, wie auch das ursprüngliche Reaktionsprodukt, dem Anscheine nach unverändert, ohne zu schmelzen. In heissem Wasser gelöst, zeigten sie gegen Lakmus vollkommen neutrale Reaktion. Zu Wasser, Natronlauge und konz. Schwefelsäure verhielten sie sich wie das ursprüngliche Reaktionsprodukt. In verdünnter heisser Salzsäure lösten sie sich schwer und schieden beim Erkalten mikroskopische Nädelchen aus. Die wässerige, heissfiltrierte Lösung der Niederschläge wurde mit etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt und längere Zeit gekocht. Beim Erkalten schieden sich Nadeln aus.

---

[1]) J. pr. 11, 303, (Drechsel).

Alle diese für Melamin charakteristischen Merkmale stellten dessen Vorhandensein ausser Zweifel.

Ob in dem schwer löslichen Teil des Reaktionsproduktes neben Melamin noch andere ähnliche Körper enthalten waren, konnte nicht festgestellt werden, aber es ist sehr wahrscheinlich.

Vor allem kommt hier Melam, $C_6 H_9 N_{11}$, in Betracht, das sich leicht durch Erhitzen von Melamin durch Ammoniakabspaltungen bildet.[1]) Ausserdem konnte noch Mellon, $C_6 H_3 N_9$, vorhanden sein, welches durch noch weitergehendere Ammoniakabspaltung beim Erhitzen von Melam, Melamin oder Cyanamid[2]) entsteht.

Die genannten Körper alle nebeneinander nachzuweisen ist unmöglich, weil sie keine genügend charakteristischen Reaktionen besitzen und sich auch ihrer Löslichkeit nach nur wenig voneinander unterscheiden.

Die bereits erwähnte Kristallkruste, die durch Eindampfen des Filtrates entstanden war, zeigte unter dem Vergrösserungsglase verschiedene Kristallformen. Hauptsächlich waren es mehr oder weniger breite Nadeln, auch blättchenförmige Gebilde liessen sich unterscheiden.

Dieses Kristallkonglomerat löste sich leicht und ohne Rückstand in kaltem Wasser. Es enthielt Dicyandiamid, ob in freiem Zustande oder als Natriumsalz wurde nicht entschieden.

Die wässerige Lösung der Kristalle reagierte stark alkalisch, mit Silbernitrat entstand eine weisse Fällung, die sich beim Kochen gelblich bis bräunlich färbte und in Ammoniak leicht löslich war.

Beim Uebergiessen der Kristalle mit verdünnter Salzsäure entwickelte sich Kohlensäure.

Aus dieser Kohlensäureentwicklung, aus der Verfärbung des Silbersalzes, sowie aus der alkalischen Reaktion der wässerigen Lösung geht hervor, dass neben Dicyandiamid auch Natriumkarbonat vorhanden war. Die Anwesenheit des Natriumkarbonats lässt sich leicht erklären: Dem Reaktionsprodukte haftete etwas Natriumamid an, das beim Lösen in

---

[1]) Roscoe Schorlemmer, org. Ch. 3899. 7,5; 1250.

[2]) J. pr. Chem. 33 (1886) 285.

Wasser in Ammoniak und Natriumhydroxyd zerfiel. Das Natriumhydroxyd hatte sich dann bei den lange dauernden Operationen durch die Kohlensäure der Luft in Natriumkarbonat verwandelt.

Zu erwähnen ist noch, dass die Lösung der Kristalle mit Oxalsäure einen anscheinend amorphen Niederschlag gibt.

Ferner entstand auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure ein Niederschlag, der sich aber in einem geringen Ueberschusse von Salpetersäure leicht wieder löste. Aus salpetersaurem Harnstoff konnte dieser Niederschlag also nicht bestehen. Weitere Versuche, die Natur dieser Fällungen festzustellen, konnten wegen Mangel an Substanz nicht ausgeführt werden.

Aus den angeführten Untersuchungen geht hervor, dass das Cyanamid in Berührung mit Natriumamid sich bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Reaktion zu Dicyandiamid und Melamin polymerisiert. Das Melamin geht bei der grossen Reaktionswärme wahrscheinlich dann zum Teil unter Ammoniakabspaltung noch in Körper, wie Melam und Mellon über.

Ein Analogon zu dieser Reaktion besteht in der Einwirkung von Ammoniak auf Cyanamid. Cyanamid geht beim Abdampfen seiner wässerigen Lösung in Dicyandiamid über. Diese Umwandlung wird begünstigt, wenn man der Lösung einige Tropfen Ammoniak zusetzt.

Dass nun beim Zusammenbringen von Natriumamid und Cyanamid die Reaktion nicht auch bei der Bildung von Dicyandiamid stehen bleibt, kann einer sekundären Wärmewirkung zuzuschreiben sein. Vielleicht entsteht primär nur Dicyandiamid. Nun ist aber der Uebergang des Cyanamids in Dicyandiamid von einer grossen Wärmeentwicklung begleitet.[1]) Diese Reaktionswärme wird die ganze Substanz, die sich ja nicht in Lösung befand, stark erhitzen und so die Bildung von Melamin[2]) und evtl. auch dessen Spaltungsprodukten verursachen.

In welcher Weise das Natriumamid die plötzliche Veränderung des Cyanamids veranlasst, ist ebensowenig zu erklären, als die Beschleunigung der Verwandlung des Cyanamids in Dicyandiamid auf Zusatz von Ammoniak oder die spontane allmähliche Polymerisation des Cyanamids zu Dicyandiamid.

---

[1]) Drechsel, J. pr. 13, 331.

[2]) Drechsel, J. pr. 13, 331.

Natriumamid und Ammoniumnitrat.

Wislicenus erhielt durch Ueberleiten von Stickoxydul über Natriumamid Natriumazid [1]).

Der Gedanke, durch Erhitzen eines Gemisches von Natriumamid und Ammoniumnitrat ebenfalls zum Natriumazid zu gelangen, war naheliegend, da ein Molekül Ammoniumnitrat beim Erwärmen in zwei Moleküle Wasser und ein Molekül Stickoxydul zerfällt.

Bei der Reaktion zwischen Stickoxydul und Natriumamid sind für ein Molekül Stickoxydul zwei Moleküle Natriumamid nötig, weil das dabei gebildete Molekül Wasser wiederum mit Natriumamid reagiert.

Demnach sind für ein Molekül Ammoniumnitrat vier Moleküle Natriumamid erforderlich. Man nimmt natürlich einen Ueberschuss an Natriumamid. Das Ammoniumnitrat wurde vorher bei ca. 95° getrocknet.

Beide Substanzen werden fein gepulvert miteinander vermischt, in einen hohen Nickeltigel gebracht und auf einer Asbestplatte langsam erhitzt. Die Reaktion tritt unter heftigem Zischen ein und ist sogleich beendet. Sie vollzieht sich, wie durch einen Versuch in einem Thermostaten festgestellt wurde, bereits bei ca. 110°.

Setzt man dem Gemisch von Natriumamid und Ammoniumnitrat fein gepulvertes Kalziumoxyd zu, so verläuft der Prozess weniger heftig.

Das Reaktionsprodukt stellt eine weisse, blasige, in Wasser leicht lösliche Masse dar.

Zum Nachweis des Natriumazides wurde die wässerige Lösung in einen Fraktionierkolben gebracht und die durch die zutropfende verdünnte Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Stick-

[1]) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1892 I, 2084.

stoffwasserstoffsäure abdestilliert. Das Destillat hatte den intensiv unangenehmen Geruch der Stickstoffwasserstoffsäure. Es reagierte stark sauer und gab mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag vom Aussehen des Chlorsilbers. Dieser Niederschlag löste sich aber leicht in verdünnter Salpetersäure.

Eine ganz kleine Menge davon wurde auf einem Porzellandeckel erhitzt. Das Silbersalz explodierte mit lautem Knall.

Durch diese Reaktionen wurde das Destillat als eine wässerige Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure identifiziert und das Vorhandensein von Natriumamid in ziemlich grosser Menge im Reaktionsprodukte somit ausser Frage gestellt.

Natriumamid und Stickoxyd.

Das Stickoxyd wurde nach Deventer[1]) dargestellt. Man lässt ein Gemisch von Natriumnitrit- und Kaliumferrocyanid-Lösungen durch einen Tropftrichter zu etwa 75%iger überschüssiger Essigsäure fliessen. Der Gasstrom ist ausserordentlich regelmässig und viel leichter zu regulieren, als bei der Entwicklung des Stickoxyds aus Eisenchlorür, Salzsäure und Natriumnitrit. Nach Deventer ist das Stickoxyd sehr rein. Nebenbei entstehendes Stickstoffdioxyd und die durch etwaigen Karbonatgehalt des Natriumnitrits gebildete Kohlensäure können leicht in Röhren mit Aetzkali absorbiert werden.

Die Versuchsanordnung war im Prinzip die gleiche, wie bei den Versuchen mit Cyangas. Statt des Quecksilbergasometers war mit dem einen Schenkel des T-Rohres der Entwicklungskolben für Stickoxyd verbunden. An das T-Rohr schlossen sich zwei Waschflaschen mit 2%iger Jodkaliumlösung an. Sie dienten dazu, um etwa entstandenes Stickstoffdioxyd zu reduzieren. Hierauf folgten zwei mit geglühtem Chlorkalzium und drei mit geschmolzenem Aetzkali gefüllte U-Röhren, dann das Verbrennungsrohr. An das Verbrennungsrohr war eine Röhre mit geschmolzenem Aetzkali und an diese eine Flasche mit Stickstoff angeschlossen.

Um eine Oxydation des Stickoxyds durch den Luftsauerstoff vollständig auszuschliessen, wurde vor jedem Versuch etwa eine Stunde lang Stickstoff durch die Apparatur geleitet, dann wurden die Nickelschiffchen mit dem Natriumamid eingeführt und der Stickstoffstrom nach einer weiteren Stunde durch einen Stickoxydstrom ersetzt. Während der Versuche wurde durch einen am Ende der ganzen Apparatur befindlichen Quetschhahn stets ein Ueberdruck aufrecht erhalten. War das Stickoxyd eine be-

[1]) Ber. 26 (1893) 589.

stimmte Zeit über das Natriumamid geleitet, so wurde es wieder vollständig mit Stickstoff verdrängt, bevor das Reaktionsprodukt herausgenommen wurde.

Versuche bei 150—160°.

Nachdem im Ofen eine Temperatur von 150—160°, die Schmelztemperatur des Natriumamids, erreicht war, wurde der Stickstoffstrom durch einen langsamen Stickoxydstrom ersetzt.

Die Einwirkung des Stickoxyds ist eine sehr lebhafte. Das Natriumamid kam dabei zum Schäumen und färbte sich anfangs tief dunkelgrün bis rein dunkelblau, während es für sich allein auf 400—450° erhitzt nur eine schwachhellgrüne Farbe annimmt.

Während der Reaktion kriecht die Substanz stets, auch wenn man nur sehr wenig Natriumamid anwendet, an den Wandungen der Schiffchen empor und gelangt oft auf das Glasrohr, das dann meist unbrauchbar wird. Ist die Reaktion beendet, so wird die Masse wieder weiss und erstarrt zu einer blasigen Kruste.

Lässt man einen raschen Stickoxydstrom auf das Natriumamid einwirken, so tritt sehr leicht Entflammung ein.

Untersuchung der Produkte.

Das Reaktionsprodukt löste sich leicht in Wasser. Natriumamid war nur mehr wenig vorhanden. Zunächst wurde in der auf Seite 25 und 26 angegebenen Weise auf Natriumazid geprüft. Es war keine Spur davon gebildet worden. Ebensowenig war Hyponitrit festzustellen, dagegen war eine grosse Menge von Nitrit entstanden. Beim Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure entwich Stickoxyd, saure Kaliumpermanganatlösung wurde entfärbt. Auch Nitrat war vorhanden; eine Lösung des Produktes in konz. Schwefelsäure gab Rotfärbung auf Zusatz einer Brucinlösung. Ausserdem war eine bedeutende Menge Aetznatron anwesend.

Die salpetrige Säure und die Salpetersäure wurden quantitativ nach der Seite 67 und 68 angegebenen Methode durch Titration mit $^1/_{10}$ n. Kaliumpermanganatlösung und Fällung mit „Nitron“ bestimmt.

Bestimmung der salpetrigen Säure und der Salpetersäure*)

	I	II	Mittelwert
Abgewogene Substanz	0,9816 gr.	0,9816 gr.	
Angewandte Substanz	0,3272 gr.	0,3272 gr.	
Menge der $^1/_{10}$ n. Kaliumpermanganatlösung	16,3 ccm	16,4 ccm	
Natriumnitrit in %	17,19%	17,28%	17,24%
Gewicht des Nitronnitrates	0,3362 gr.	0,3404 gr.	
Gesamtes Natriumnitrat in %	23,28%	23,57%	
Natriumnitrit auf Natriumnitrat berechnet	21,18%	21,29%	
Vorhandenes Natriumnitrat in %	2,10%	2,28%	2,19%

*) Da ich beim Titrieren der salpetrigen Säure die Kaliumpermanganatlösung nicht zur Substanz, sondern umgekehrt eine abgemessene Menge der gelösten Substanz zu einer überschüssigen, abgemessenen schwefelsauren Kaliumpermanganatlösung fliessen liess, so musste vor der Ausführung der genauen Analyse der ungefähre Gehalt an Nitrit bekannt sein. Ich wog deshalb die Substanz in einen Messkolben von 300 ccm Inhalt und füllte bis zur Marke auf. 50 ccm davon wurden herauspipettiert und der Nitritgehalt mit Kaliumpermanganat annähernd bestimmt. Zur genauen Bestimmung der salpetrigen Säure und zugleich der Salpetersäure wurden dann für jede Analyse 100 ccm der Lösung verwendet. Deshalb beträgt, wie in der Tabelle angegeben ist, die zu einer Analyse angewendete Substanzmenge den dritten Teil der abgewogenen Substanz.

Ausser dem festen Reaktionsprodukte wurden auch die abziehenden Gase einer Analyse unterworfen. Sie wurden während der Reaktion im Quecksilbergasometer aufgefangen. Das entstandene Ammoniak wurde in einer mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Gasrestflasche absorbiert. Hierauf wurde das Gas unter Zuhilfenahme einer Hempel'schen Bürette in eine Gasrestflasche mit Kalilauge umgefüllt, mit überschüssigem Sauerstoff das Stickoxyd zu Stickstoffdioxyd oxydiert und dieses durch die Kalilauge dann vollständig absorbiert. Dann wurde der unverbrauchte Sauerstoff in einer Hempel'schen Gaspipette mit alkalischer Pyrogallollösung entfernt. Von dem

Gasrest wurden 15 ccm auf 98 ccm mit Luft verdünnt und dann durch die Palladiumasbestkapillare geschickt. Es trat dadurch eine Kontraktion von 2 ccm ein. Bei der Reaktion war also auch Wasserstoff freigeworden.

Um festzustellen, ob bei der Einwirkung von Stickoxyd auf Natriumamid bei niedrigerer Temperatur die Reaktion vielleicht in anderer Weise verlaufe, wurden noch mehrere Versuche angestellt.

Versuch bei ca. 130°.

Bei ca. 130° vollzieht sich die Reaktion in ungefähr gleicher Weise, wie bei 150—160°, doch tritt dabei keine Entflammung ein, auch wenn man mit einem ziemlich raschen Stickoxydstrom arbeitet. Ausserdem verläuft die Reaktion nicht so vollständig, es bleibt mehr unzersetztes Natriumamid zurück. Die Reaktionsprodukte aber waren genau die gleichen wie beim vorherigen Versuch.

Versuch bei ca. 100°.

Nahe an 100° bewirkt das Stickoxyd ein Schmelzen des Natriumamids, wobei die Reaktion unter der erwähnten Blaufärbung stattfindet. Die Produkte waren identisch mit den früher erhaltenen, aber in geringerer Menge entstanden.

Versuch bei ca. 70°.

Bei 70° ist äusserlich keine Reaktion mehr wahrzunehmen. Der Versuch wurde 3 Stunden lang in Gang gehalten. Das Produkt war ein klein wenig gefrittet. Einwirkung hatte stattgefunden und zwar in der gleichen Art wie früher.

Versuch bei 20°.

Das Stickoxyd wurde wiederum 3 Stunden über das Natriumamid geleitet. Die Substanz hatte sich äusserlich nicht im geringsten verändert, gleichwohl hatte sich etwas Nitrit und sehr wenig Nitrat gebildet.

Natriumazid und Natriumhyponitrit konnten in keinem Falle nachgewiesen werden.

Die Reaktion erfolgt also bei den verschiedenen Temperaturen in gleichem Sinne, nur dass sie bei höherer Temperatur rascher und vollständiger verläuft.

Natriumamid und Sauerstoff.

Wird Natriumamid in einer Luftatmosphäre aufbewahrt, so zeigt es infolge von Oxydation durch den Luftsauerstoff alsbald einen geringen Gehalt an Nitrit.

Nach Gay — Lüssac und Thénard[1]) verbrennt das Kaliumamid in Sauerstoff geschmolzen unter Stickstoffentwicklung zu Kaliumhydroxyd.

Rengade[2]) leitete in einer Lösung von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak Sauerstoff ein, wobei Kaliumhydroxyd, Kaliumnitrit und etwas Nitrat entstanden.

Weitere Versuche liegen bis jetzt nicht vor. Es schien interessant, wie weit die Oxydation des Natriumamids durch Ueberleiten von Sauerstoff getrieben werden könne und inwiefern sie von der Temperatur abhängig sei.

Die Apparatur war die gleiche wie im vorigen Versuch, nur dass die Waschflasche mit Jodkaliumlösung und die Stickstoffflasche weggelassen wurden. Das feingepulverte Natriumamid wurde in zwei Nickelschiffchen in das Verbrennungsrohr eingeführt.

Qualitative Versuche.

Versuch bei 100°.

Das Natriumamid wurde zuerst auf 100° erhitzt und dann 3 Stunden lang Sauerstoff darüber geleitet.

In dem ausströmenden Sauerstoff liess sich Ammoniak nachweisen.

Aeusserlich war mit Ausnahme einer schwachen Gelbfärbung keine Veränderung des Amids wahrzunehmen. Das Produkt löste sich in Wasser unter starkem Zischen und Ammoniakentwicklung, ein Zeichen, dass noch sehr viel un-

---

[1]) (l. c. siehe Einleitung.)

[2]) Compt. r. 140 (1905) 1183.

verändertes Natriumamid vorhanden war. In der Lösung konnte ziemlich viel salpetrige Säure festgestellt werden. Auch Salpetersäure war vorhanden.

Versuch bei ca. 130°.

Beim nächsten Versuch wurde die Temperatur ganz allmählich gesteigert, bis bei etwa 130° plötzlich Verpuffung eintrat.

Das entweichende Gas roch wieder stark nach Ammoniak. Das Reaktionsprodukt des ersten Schiffchens bestand zum Teil aus gelblichen geschmolzenen Kügelchen, die auf dem pulverförmig gebliebenen, etwas gefritteten Produkt lagen.

Die Kügelchen lösten sich im Wasser fast ohne Reaktion. Diese wässerige Lösung reagierte stark alkalisch (Na O H). Salpetrige Säure und Salpetersäure konnten wieder festgestellt werden. Ausserdem konnte diesmal auch etwas Natriumsuperoxyd nachgewiesen werden: Die Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert; auf Zusatz von Titansulfat trat Gelbfärbung auf.

Der pulverförmig gebliebene Teil des Produktes enthielt noch ziemlich viel Natriumamid, aber auch salpetrige Säure und Salpetersäure.

Versuch bei ca. 160°.

Das Natriumamid wurde im Stickstoffstrom geschmolzen, dann der Stickstoffstrom durch einen mässig raschen Sauerstoffstrom ersetzt. Das Natriumamid verbrannte mit sehr intensiver Natriumflamme, aber ohne zu explodieren. Als der Sauerstoff das Natriumamid erreicht hatte, entstand eine helle Flamme, die mit dem langsam vordringenden Sauerstoff gleichen Schritt hielt.

Das Produkt dieser Verbrennung enthielt weder Salpetersäure, noch salpetrige Säure. Dagegen konnte wiederum etwas Natriumsuperoxyd nachgewiesen werden. Im wesentlichen bestand das Produkt in Natriumhydroxyd.

Um eine Untersuchung auf Stickstoff ausführen zu können, wurde in einem besonderen Versuch die Luft aus dem System vollständig durch reinen, aus Kaliumchlorat dargestellten Sauerstoff verdrängt. Nachdem ich mich überzeugt hatte, dass kein Stickstoff mehr in der Apparatur vorhanden war, verband ich

den Quecksilbergasometer mit dem Rohre, ohne den Sauerstoffstrom zu unterbrechen und erhitzte möglichst rasch.

Gegen 140° trat Verpuffung und Entflammung ein. In dem aufgefangenen Gase befand sich Ammoniak und eine bedeutende Menge von Stickstoff.

Quantitative Versuche.

Da bei einer Entflammung des Natriumamids durch die Oxydation des Sauerstoffs die Nitrit- und Nitratbildung beeinträchtigt oder verhindert wird und von Zufälligkeiten abhängt, so wurden zu den quantitativen Versuchen Temperaturen gewählt, bei denen keine Entzündung eintritt.

Versuch bei 100—110°.

Der Sauerstoff wurde in langsamem Strome 5 Stunden lang über das feingepulverte Natriumamid geleitet. Von Zeit zu Zeit wurde das Amid mit einem Messinghaken umgewendet; dabei wurde der Sauerstoffstrom stark verstärkt, um einen Einfluss der Luftfeuchtigkeit möglichst zu vermeiden.

Im Reaktionsprodukte wurde die salpetrige Säure wieder durch Titration mit $^1/_{10}$ n. Kaliumpermanganatlösung bestimmt, die Salpetersäure als Nitronnitrat gefällt. Da noch beträchtliche Mengen von unzersetztem Natriumamid vorhanden waren, so war beim Lösen der abgewogenen Substanz grosse Vorsicht nötig.

Bestimmung der salpetrigen Säure und der Salpetersäure.

	I	II	Mittelwert
Abgewogene Substanz	0,9558 gr.	0,9558 gr.	
Angewandte Substanz	0,3186 gr.	0,3186 gr	
Menge der $^1/_{10}$ n. Kaliumpermanganatlösung	15,85 ccm	15,70 ccm	
Natriumnitrit in %	17,17 %	17,04 %	17,11 %
Gewicht des Nitronnitrates	0,4235 gr.	0,4193 gr.	
Gesamtes Natriumnitrat in %	30,12 %	29,82 %	
Natriumnitrit auf Natriumnitrat berechnet	21,15 %	20,99 %	
Vorhandenes Natriumnitrat in %	8,97 %	8,83 %	8,90 %

Versuch bei ca. 50°.

Der Sauerstoff wurde ebenfalls 5 Stunden lang in langsamem Strome über das Natriumamid geleitet.

Bestimmung der salpetrigen Säure und der Salpetersäure.

	I	II	Mittelwert
Abgewogene Substanz	1,2003 gr	1,2003 gr.	
Angewandte Substanz	0,4001 gr.	0,4001 gr.	
Menge der $^1/_{10}$ n. Kaliumpermanganatlösung	2,5 ccm	2,3 ccm	
Natriumnitrit in %	2,19%	2,02%	2,11%
Gewicht des Nitronnitrates	0,0496 gr.	0,0450 gr.	
Gesamtes Natriumnitrat in %	2,81%	2,55%	
Natriumnitrit auf Natriumnitrat berechnet	2,70%	2,49%	
Vorhandenes Natriumnitrat in %	0,11%	0,06%	0,09%

Versuch bei 18°.

Versuchsdauer gleichfalls 5 Stunden.

Mit Brucin trat nur eine ganz schwache Rotfärbung ein. Es konnten also nur Spuren von Salpetersäure vorhanden sein.

Bestimmung der salpetrigen Säure und der Salpetersäure.

	I	II	Mittelwert
Abgewogene Substanz	1,1974 gr.	1,1974 gr.	
Angewandte Substanz	0,3991 gr.	0,3991 gr.	
Menge der $^1/_{10}$ n. Kaliumpermanganatlösung	1,7 ccm	1,8 ccm	
Natriumnitrit in %	1,53%	1,59%	1,56%
Gewicht des Nitronnitrates	0,0321 gr.	0,0352 gr.	
Gesamtes Natriumnitrat in %	1,82%	2,00%	
Natriumnitrit auf Natriumnitrat berechnet	1,89%	1,96%	
Vorhandenes Natriumnitrat in %	—	0,04%	—

Aus den Tabellen geht deutlich hervor, wie sehr die Reaktion von der Temperatur abhängig ist. Auffallend ist dabei, dass bei zunehmender Temperatur der Nitratgehalt im Verhältnis zum Nitrit ein viel höherer ist, als bei niedrigerer Temperatur und schliesslich bei gewöhnlicher Temperatur fast Null wird.

Natriumamid und Quecksilberchlorid.

Bekanntlich bildet das Quecksilber eine ganze Reihe von Stickstoffverbindungen, die durch Einwirkung von Ammoniak auf Quecksilberchlorid oder -Oxyd entstehen. Es lag nahe, zu versuchen, ob das Natriumamid mit Quecksilberchlorid nicht ähnliche Verbindungen, wie das Ammoniak zu bilden imstande sei. Dass zu diesen Versuchen das Quecksilberchlorid gewählt wurde, hat seinen Grund in der leichten Verdampfbarkeit desselben, wodurch es möglich war, das Quecksilberchlorid in Dampfform auf das Natriumamid einwirken zu lassen.

Vorversuche.

Ephraim[1]) gibt nur an, dass Quecksilberchlorid beim Zusammenreiben mit Natriumamid verpufft.

Ein Versuch bestätigte diese Angabe. Die dabei auftretende Schwarzfärbung rührt wahrscheinlich von metallischem Quecksilber her. Experimentiert man nicht sehr rasch, so tritt meist keine oder nur stellenweise Verpuffung ein und man erhält noch einen rotgelben Körper, nämlich Quecksilberoxyd, das durch sekundäre Reaktion gebildet wird: Durch die Luftfeuchtigkeit wird das Natriumamid teilweise in Natriumhydroxyd verwandelt, das dann mit Quecksilberchlorid Quecksilberoxyd bildet.

Einwirkung von dampfförmigem Quecksilberchlorid auf Natriumamid.

Um das Quecksilberchlorid in Dampfform mit dem Natriumamid in Reaktion zu bringen, wurde der schon wiederholt genannte Ofen mit Verbrennungsrohr benutzt. An das Ende des Rohres war wiederum ein Chlorkalziumrohr und eine

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 44, 196.

Flasche mit Stickstoff angeschlossen. Während ein kräftiger Stickstoffstrom das System durchströmte, wurde zuerst ein Porzellanschiffchen mit frisch sublimiertem Quecksilberchlorid in das Rohr eingeführt. In etwa 20 cm Abstand folgten zwei mit Natriumamidstückchen gefüllte Porzellanschiffchen.[1]) Das Quecksilberchlorid wurde bei diesen Versuchen im Ueberschuss angewendet.

Nachdem alle Luft durch Stickstoff verdrängt war, wurde zuerst der mit Natriumamid beschickte Teil der Röhre auf ca. 320° gebracht, dann erst wurde das Quecksilberchlorid allmählich verdampft. Durch den Stickstoffstrom wurde es in Berührung mit dem Amid gebracht.

Die Reaktion fand unter sehr schwachem Funkensprühen statt, das man nur im Dunklen wahrnehmen konnte.

Die Hauptmenge des Produktes bestand aus einer schwärzlich grauen, manchmal mehr weissen, zusammengebackenen Kruste, die von einem schocoladebraunen Anflug überzogen war. An wenigen Stellen ging das Braun in schmutziges Gelb über.

Mit der Lupe konnte man kleine Tröpfchen von metallischem Quecksilber wahrnehmen.

Untersuchung des Produktes.

Eine exakte qualitative Untersuchung des Reaktionsproduktes war nicht möglich, da aus dem Gemenge die vermutlich vorhandenen Körper nicht zu isolieren waren und auch mangels charakteristischer Reaktionen nicht identifiziert werden konnten.

Unter den während der Reaktion entweichenden Gasen war Ammoniak festzustellen.

Beim Eintragen des Produktes in Wasser trat Gasentwicklung ein, ohne dass der geringste Ammoniakgeruch wahrzunehmen war. Befeuchtetes rotes Lakmuspapier, das in das Reagierröhrchen nahe an die Oberfläche der Flüssigkeit gebracht wurde, zeigte nicht die schwächste Blaufärbung. Die wässerige Lösung reagierte alkalisch. Vielleicht war das Gas Wasserstoff, herrührend von etwas entstandenem Natriumamalgam.

[1]) Nickelschiffchen konnten hierbei nicht verwendet werden, da durch das Nickel das Quecksilberchlorid zu Quecksilber reduziert wird.

Die weisse Grundmasse des Produktes bestand zum Teil aus Natriumchlorid. Wurde nämlich ein wenig von der Substanz auf Porzellan längere Zeit bis zum starken Glühen erhitzt, bis alle eventl. vorhandenen Quecksilberverbindungen verdampft sein mussten, so blieb ein farbloser geschmolzener Körper zurück, der sich als Natriumchlorid erwies.

Unschmelzbarer Präcipitat, Cl Hg N H_2, konnte kaum anwesend sein, da dieser sich bei stärkerem Erhitzen in Stickstoff, Ammoniak und Quecksilberchlorid zersetzt.[1])

Weisser schmelzbarer Präcipitat, N Hg_2 Cl · 3 N H_4 Cl, gibt beim Erhitzen Stickstoff und Ammoniak ab, indem er zu einer rotbraunen Masse erstarrt.[2]) Vielleicht ist der erwähnte braune Anflug, der zwar bei jedem Versuch, aber nur immer in sehr geringer Menge erhalten wurde, mit dieser Masse identisch und auf ähnliche Art entstanden.

Die an manchen Stellen des Produktes vorhandene gelbe Substanz war höchstwahrscheinlich Quecksilberoxyd. Es ist eben nicht zu vermeiden, dass in der Zeit, welche zum Zerkleinern des Natriumamids, zum Füllen und Einführen der Schiffchen nötig ist, die Oberfläche des Amids infolge der Wirkung der Luftfeuchtigkeit zum geringen Teil in Natriumhydroxyd verwandelt wird. Dieses Natriumhydroxyd veranlasst natürlich die Bildung des Quecksilberoxyds.

Die Reaktion zwischen Natriumamid und dampfförmigem Quecksilberchlorid besteht in einer Reduktion des Quecksilberchlorids zu Quecksilber evtl. Natriumamalgam. Dabei werden vermutlich auch Stickstoffverbindungen gebildet, deren Natur nicht ermittelt werden konnte.

---

[1]) Kane, Dammer 1894 II$_{II}$ 900.

[2]) Dammer 1894 II$_{II}$ 902.

Natriumamid und Schwefeldichlorid.

Es wurde beabsichtigt durch Einwirkung von Schwefeldichlorid auf Natriumamid zum Schwefelstickstoff, $N_4 S_4$ zu gelangen.

Schwefelstickstoff entsteht durch Einwirkung von trokkenem Ammoniak auf Schwefeldichlorid in Benzollösung nach der Gleichung: $4 N H_3 + 6 S Cl_2 = N_4 S_4 + 12 H Cl + S_2$. Man konnte erwarten, dass Natriumamid unter geeigneten Versuchsbedingungen ähnlich reagiere wie Ammoniak.

Trägt man in reinen Chlorschwefel Natriumamid ein, so findet heftigste Entflammung statt.

Es wurde deshalb das Natriumamid in eine mit Kältemischung gekühlte Lösung von ca. 5 Vol. % Chlorschwefel in Benzol eingetragen. Mit dieser verdünnten Lösung reagierte das Natriumamid längere Zeit gar nicht, plötzlich aber trat wieder Entflammung ein. Zu noch verdünnteren Chlorschwefellösungen verhielt sich das Amid ähnlich. Bei sehr starker Verdünnung findet auch nach Tagen keine Reaktion mehr statt.

Bei einigen Versuchen wurde das feinstgepulverte Natriumamid in Benzol suspendiert. Merkwürdigerweise trat bei Zuführen von Chlorschwefel trotz Schütteln und Erwärmen im Wasserbade selbst dann keine Reaktion ein, als der Chlorschwefelgehalt des Benzols auf ca. 50 Vol. % gestiegen war. Die Substanzen wurden 3 Stunden lang unter Anwendung eines Rückflusskühlers, der ein Chlorkalziumrohr trug, digeriert, ohne dass Explosion oder heftige Reaktion eingetreten wäre. Durch das Erwärmen zerfiel der Chlorschwefel natürlich teilweise in Schwefelchlorür und Chlor.

Ein Versuch im Kleinen zeigte, dass Natriumamid unmittelbar nach Befeuchtung mit Benzol selbst mit reinem Chorschwefel nicht reagiert. Sobald aber das umhüllende Benzol verdunstet ist, tritt mit Chlorschwefel wieder Entflammung ein.

Untersuchung der Produkte.

Von sämtlichen Versuchen wurden die filtrierten Benzollösungen langsam verdunstet. In keinem Falle, auch nicht unter dem Mikroskop konnten jedoch die orangeroten Nadeln des Schwefelstickstoffes wahrgenommen werden. Nach vollständiger Verdunstung blieb nur eine geringe Ausscheidung von Schwefel zurück, die zum Teil als Folge der Einwirkung des Wasserdampfes der Luft auf Schwefeldichlorid aufzufassen ist.

Die festen Produkte wurden wiederholt mit Benzol ausgekocht und dann auf Tontellern abgepresst. Sie lösten sich in Wasser vollständig klar auf; unzersetztes Natriumamid war noch reichlich vorhanden.

Sulfide konnten in keinem Falle weder mit alkalischer Bleilösung, noch mit Nitroprussidnatrium festgestellt werden.

Die Anwesenheit von etwas schwefliger Säure und Schwefelsäure ist für die Reaktion kaum von Bedeutung, da ja Schwefeldichlorid durch Feuchtigkeit in Salzsäure, etwas Schwefelsäure, Schwefel und Thioschwefelsäure evtl. schwefelige Säure und Schwefel zerfällt.[1])

Salzsäure war sehr viel vorhanden.

Da die Reaktion stets unter Feuererscheinung verlief und nicht gemässigt werden konnte, so kann man sich leicht vorstellen, dass Körper, wie Schwefelstickstoff, im Falle sie ursprünglich entstanden waren, sofort zerfallen mussten.

---

[1]) Dammer, Handbuch f. anorg, Ch. 1892, I, 661. Gmelin-Krant, Handb. f. anorg. Ch. 1909, I, II, 193.

Natriumamid und Chloroform.

Die Reaktion zwischen Natriumamid und Chloroform wurde zuerst von Geuther und Beilstein[1]) und später eingehender von Meunier und Desparmet[2]) studiert. Die Resultate dieser Forscher weichen etwas von einander ab.

Geuther und Beilstein schreiben, dass Natriumamid auf Chloroform selbst bei Siedehitze nicht merklich einwirke, dass aber sogleich heftige Explosion eintrete, wenn man ein Stückchen Natriumamid mit Chloroform befeuchtet und darauf einen Schlag führt. Dabei entstehe Natriumchlorid.

Meunier und Desparmet dagegen geben an, dass Chloroform mit Natriumamid zwar nicht leicht, aber dann oft gleich unter Explosion reagiere; doch könne die Reaktion durch Eintragen von geringen Mengen Natriumamid in Chloroform gemässigt werden. Die Reaktion verlaufe nach der Gleichung:

$C\,H\,Cl_3 + 4\,Na\,N\,H_2 = 3\,Na\,Cl + Na\,C\,N + 3\,N\,H_3$.

Da die Reaktion für den später besprochenen Versuch mit Natriumamid, Chloroform und Aethylalkohol von Wichtigkeit zu sein schien, so wurde sie einer Nachprüfung unterzogen.

Es wurde dazu reinstes Chloroform verwendet, das ich mir selbst aus Chloralhydrat und Kalilauge hergestellt hatte.

Beim ersten Versuch trat nach kurzer Zeit Explosion ein, wobei trotz der geringen Menge von Natriumamid der Kolben und teilweise der Rückflusskühler zertrümmert wurden.

Bei einem zweiten Versuch mit dem gleichen Material trat auch nach längerer Zeit keine wahrnehmbare Reaktion ein. Eine auffallende Reaktion konnte man auch nach 4 Stunden langem Kochen nicht merken, nur hatte sich das Natriumamid ganz schwach bräunlich gefärbt.

---

[1]) Ann. d. Chem. 108 (1858) 88.
[2]) Bulletin d. l. soc chim. 1907 I, 342.

Das abfiltrierte Natriumamid enthielt grosse Mengen von Natriumchlorid und Natriumcyanid. Das Resultat meiner Untersuchung stimmt also mit den Angaben von Meunier und Desparmet überein.

Geuther und Beilstein's Angabe, dass Natriumamid mit Chloroform befeuchtet, durch Schlag sehr heftig explodiere, bestätigte sich ebenfalls.

In gleicher Weise explodierte das Natriumamid durch Schlag, wenn es mit Chlorkohlenstoff oder Schwefelkohlenstoff befeuchtet wurde.

Natriumamid und Aethylalkohol.

Auch die Kenntnis des Verlaufes einer Reaktion zwischen Natriumamid und Aethylalkohol war für den bereits angedeuteten Versuch mit Natriumamid, Chloroform und Aethylalkohol notwendig.

Zwar ist die Reaktion zwischen Kaliumamid und Aethylalkohol von Baumert und Landolt[1]) schon studiert worden. Da aber Kaliumamid und Natriumamid in manchem bedeutende Verschiedenheiten aufweisen, so war nicht bestimmt vorauszusagen, ob Natriumamid in ganz gleicher Weise auf Aethylalkohol einwirke, wie Kaliumamid.

In einem mit Eis gekühlten und mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen befand sich gepulvertes Natriumamid. Durch einen Tropftrichter wurde absoluter Alkohol zugegeben.

Die Reaktion fand unter ziemlich langsamer Gasentwicklung statt, die bei Zimmertemperatur lebhafter wurde.

Nachdem der grösste Teil der Luft aus der Apparatur verdrängt war, wurde das entweichende Gas im Quecksilbergasometer aufgefangen. Es erwies sich, abgesehen von der noch beigemengten Luft, die durch Ermittlung des Sauerstoffgehaltes bestimmt wurde, als reines Ammoniak.

Die Flüssigkeit wurde im Vakuum zur Trockne gebracht und dann auf 180° erhitzt. Die anfangs abgeschiedenen Kristalle zerfielen dabei in eine amorphe Masse von weisser, an manchen Stellen gelblicher Farbe. Diese Masse zeigte alle Eigenschaften des Natriumäthylates. Sie gab mit Wasser Aethylalkohol und Natriumhydroxyd. Mit Jodäthyl entstand Aethyläther und Natriumjodid.

Durch Einwirkung von Natriumamid auf absoluten Aethylalkohol entsteht also Ammoniak und Natriumäthylat.

---

[1]) Lieb. Ann. d. Chem. 111 (1859) 1.

Natriumamid, Chloroform und Aethylalkohol.

Bringt man gepulvertes Natriumamid in gewöhnliches Chloroform, wie es in den Laboratorien aufsteht, so findet eine andere, als die vorher beschriebene Reaktion statt.

Es tritt sofort Gasentwicklung ein, das Natriumamid und das Chloroform färben sich stark braun. Zugleich ist ein heftiger Geruch nach Isonitril wahrzunehmen.

Da zu dem käuflichen Chloroform stets ca. 1 % Aethylalkohol zugesetzt wird, um es haltbarer zu machen, so kam ich auf die Vermutung, dass der Alkoholgehalt des gewöhnlichen Cloroforms die merkwürdige Reaktion bedinge.

Ich stellte deshalb frisches Chloroform aus Chloralhydrat und Kalilauge her und überzeugte mich erst, dass es sich zu Natriumamid in der auf Seite 40 angegebenen Weise verhielt. Darauf wurde zu dem chemisch reinen Chloroform etwas absoluter Aethylalkohol und dann Natriumamid zugegeben. Sofort trat heftige Reaktion unter Braunfärbung der Substanzen ein und der intensive Geruch nach Isonitril machte sich ausserordentlich stark bemerkbar.

Diese Reaktion studierte ich nun möglichst eingehend mit grösseren Substanzmengen.

Da es hierbei wiederum darauf ankam, die entweichenden Gase zu analysieren, so wurde eine ähnliche Apparatur gebraucht, wie beim Studium der Reaktion zwischen Natriumamid und Aethylalkohol. Das Natriumamid befand sich in einem in Kältemischung eingebetteten Jenaer-Kolben. An das Gasentbindungsrohr des Rückflusskühlers schloss sich ein sehr langschenkeliges U-Rohr an, das an einigen Stellen kugelförmig erweitert war. Dann folgten zwei mit Wasser gefüllte, in Eis gebettete Peligotröhren. Von hier führte ein Kapillarschlauch zum Quecksilbergasometer. Die beiden Peligotröhren dienten dazu, in Wasser absorbierbare Gase und im Kühler nicht vollkommen kon-

densierte Dämpfe aufzunehmen. Das langschenkelige U-Rohr war dazwischen geschaltet, um bei einem eventuell eintretenden Unterdruck ein Einsaugen des Wassers in den Kolben und damit eine gefährliche Explosion zu vermeiden. Die Peligotröhren wurden immer erst angeschlossen, wenn die Reaktion in gutem Gange war.

Zu ca. 60 gr. gepulverten Natriumamids wurde ganz allmählich ein stark gekühltes Gemisch von ca. 120 gr. Chloroform und ca. 40 gr Aethylalkohol gegeben [1]).

Die Reaktion war trotz der starken Kühlung heftig, manchmal konnte man sogar schwaches Funkensprühen wahrnehmen. Es wurde eine grosse Menge von Gasen entwickelt. Erst allmählich verlor die Reaktion an Heftigkeit.

Die Untersuchung des Reaktionsproduktes zerfällt in drei Teile:

I. Untersuchung des Kolbeninhaltes.
II. Untersuchung der Flüssigkeit in den Peligotröhren.
III. Untersuchung der aufgefangenen Gase.

I. Untersuchung des Kolbeninhaltes.

Das feste Produkt war von schmutziggelber bis brauner Farbe, an manchen Stellen ganz dunkel und nahm ein bedeutend grösseres Volumen ein, als die ursprüngliche Menge des Natriumamids. Es roch ausserordentlich stark nach Aethylisonitril.

Zunächst wurde untersucht, was für feste Körper entstanden waren. Unzersetztes Natriumamid war nicht mehr vorhanden. Das Produkt löste sich in Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mit brauner Farbe, bis auf wenige harzähnliche Substanz und unzersetztes Chloroform. Durch wiederholtes Kochen mit Tierkohle liess sich die Lösung farb- und nahezu geruchlos machen.

Nach dem Wegkochen des gelösten Ammoniaks reagierte die Lösung immer noch alkalisch, jedenfalls infolge der Anwesenheit von Natriumhydroxyd.

An Säuren wurden gefunden: Salzsäure und etwas Blausäure; Kohlensäure konnte nicht festgestellt werden.

---

[1]) Annähernd dieses Verhältnis der Substanzmengen wurde bei allen Versuchen beibehalten.

Die Säuren waren an Natrium und wahrscheinlich auch an Ammonium gebunden. Zum Nachweis des gebundenen Ammoniums wurde die wässerige Lösung solange gekocht, bis die entweichenden Dämpfe angefeuchtetes Lakmuspapier nicht mehr bläuten. Dann wurde Kalilauge zugegeben und abermals gekocht. Die jetzt entweichenden Dämpfe färbten roten Lakmus blau, ein Zeichen, dass wahrscheinlich gebundenes Ammonium vorhanden war.

Harnstoff war jedenfalls nicht in grösseren Mengen gebildet worden, denn auf Zusatz von Oxalsäure oder Salpetersäure zur wässerigen Lösung fiel kein Niederschlag der entsprechenden Harnstoffverbindungen aus. Daraus, dass der nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade gebliebene Rückstand mit Furfurollösung [1]) und Salzsäure eine schwache Violettfärbung gab, kann kaum auf Spuren von Harnstoff geschlossen werden, da ja noch andere unbestimmbare organische Körper vorhanden waren, die möglicherweise die Färbung verursachen konnten.

Um die flüssigen Reaktionsprodukte festzustellen, wurde der Kolbeninhalt einer Destillation unterworfen. Zuerst wurde auf dem Wasserbade destilliert. Die überdestillierende Flüssigkeit war anfangs farblos, wurde aber mit zunehmender Temperatur gelblich.

Nahe gegen 100° schied sich im Rohre des Kühlers ein fester Körper ab. Steigerte man die Temperatur durch Erhitzen in einem Oelbade, so ging die Kristallabscheidung rascher vor sich, hörte aber bald auf. Die Menge des abgeschiedenen Körpers war sehr gering. Nach kurzer Zeit war der Körper unter dem Einfluss der Luft aus dem Kühler verschwunden.

Beim nächsten Versuch wurde die Kristallmasse sofort aus dem Kühler entfernt, um sie von der anhaftenden Flüssigkeit zu reinigen. In absolutem Aether löste sich der Körper nicht. Durch wiederholtes Auswaschen mit absolutem Aether wurde er von dem anhaftenden gelben Destillat befreit, rasch filtriert und auf einen Tonteller unter einen Recipienten gebracht.

Der Körper war vollständig farblos, von schneeartigem Aussehen und ausserordentlich leicht. Unter dem Mikroskop löste er sich in eine Masse, von wohl ausgebildeten feinen, glänzenden Nadeln auf.

[1]) Schiff, Ber. 10, 774.

Vor allem war der Körper auf seine Löslichkeit in den verschiedensten Lösungsmitteln zu untersuchen. In der Kälte löste er sich nicht merklich in absolutem Alkohol, Aether, Benzol, Benzin, Chloroform und Ligroin, dagegen sehr leicht in Wasser. Beim Erwärmen in den genannten organischen Lösungsmitteln verschwand er allmählich unter Ammoniakentwicklung. Die wässerige Lösung reagierte alkalisch und roch ebenfalls schwach nach Ammoniak.

Während dieser Versuche war der in dem Recipienten gelassene Teil des Präparates verschwunden. Der Recipient war von starkem Ammoniakgeruch erfüllt.

Zersetzte sich der Körper unter Abspaltung von Ammoniak, so musste sich durch eine trockene Ammoniakatmosphäre diese Zersetzung zurückdrängen lassen. Diese Erwägung führte dazu, die Destillation des Reaktionsproduktes in einer Ammoniakatmosphäre vorzunehmen. Dazu wurde folgende Anordnung benutzt: Als Vorlage diente eine Saugflasche, in deren weiten Hals das Rohrende des Kühlers luftdicht eingefügt war. Durch den seitlichen Ansatz strömte sorgfältig getrocknetes Ammoniak der destillierenden Flüssigkeit entgegen. Durch ein dünnes Glasrohr im Stopfen des Kühlervorstosses entwich das Ammoniak.

Die Ausbeute an dem kristallisierten Körper stieg durch diese Anordnung auf das zwei- bis dreifache.

In einer Ammoniakatmosphäre hielt sich der Körper einige Tage unverändert.

Vor Ausführung einer quantitativen Analyse des Körpers wurden noch einige Versuche damit angestellt, die bald zu dem Schlusse führten, der Körper sei karbaminsaures Ammonium.

Blieb er einige Zeit an der Luft auf Glas liegen, so zerfloss er. Mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure übergossen, entwickelte er Kohlensäure. Beim Erwärmen schmolz er nicht, sondern verflüchtigte sich ohne ein Sublimat zu bilden. Es fand dabei also Zersetzung statt. Durch mehrere Versuche wurde für die Zersetzungstemperatur 58—60° gefunden. Die Zersetzung tritt dabei ziemlich rasch ein, indem der Körper einfach verschwindet.

War der Körper wirklich karbaminsaures Ammonium, so musste er durch Wasser in Ammoniumkarbonat übergehen. In dieser wässerigen Lösung kann das Ammoniak resp. der Stickstoff durch Titrieren mit Schwefelsäure bestimmt werden.

Die Titration mit $^1/_{10}$ n. Schwefelsäure ergab folgende Werte:

	I	II	Theorie für $CO_2NH_2(NH_4)$
Angewandte Substanz	0,1787 gr.	0,1185 gr.	
Verbrauchte $^1/_{10}$ n. Schwefelsäure	45,1 ccm	30,0 ccm	
Ammoniak in %	42,98 %	43,11 %	43,63 %
Stickstoff in %	35,36 %	35,47 %	35,89 %

Die für N erhaltenen Resultate sind also durchschnittlich um 0,48 % niedriger, als der Theorie entspricht. Es liegt dies daran, dass die Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas Ammoniak abgibt. Uebrigens weist keiner der etwa in Betracht kommenden Körper auch nur einen annähernden ähnlichen Prozentgehalt an Stickstoff auf. Ammoniumcyanid z. B. enthält 63,61 % Stickstoff; Ammoniumkarbonat enthält 29,16 % Stickstoff.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung nach Liebig führte gleichfalls zu dem Resultat, der Körper müsse karbaminsaures Ammonium sein.

Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung

	Erhaltene Werte	Theorie für karbaminsaures Ammonium
Angewandte Substanz	0,1221 gr.	
Gewichtszunahme des Kali-Apparates	0,0676 gr.	
Kohlenstoff in %	15,10 %	15,37 %
Gewichtszunahme des Chlorkalziumrohres	0,0828 gr.	
Wasserstoff in %	7,59 %	7,75 %

Ob das karbaminsaure Ammonium schon bei der Einwirkung des Natriumamids auf Chloroform und Aethylalkohol oder vielleicht erst bei der Destillation des Produktes entstanden ist, liess sich nicht entscheiden.

Das gelbgefärbte Destillat wurde von dem karbaminsauren Ammonium abfiltriert und einer fraktionierten Destillation unterworfen.

I. Fraktion bis 70 °
II. „ von 70—90 °
III. „ über 90 °.

Jede der drei Fraktionen roch intensiv nach Isonitril. Die erste Fraktion enthielt den grössten Teil des unveränderten Chloroforms und einen Teil des unverbrauchten Alkohols.

Die zweite Fraktion bestand ebenfalls aus Chloroform, Alkohol und dem Hauptteil des Isonitrils.

Die dritte Fraktion war gelblich braun und enthielt neben den genannten Körpern noch Substanzen von eigentümlichem Geruch.

Aus Fraktion II wurde versucht, das Isonitril zu isolieren: Durch weiteres Fraktionieren konnte nur ein Teil des Chloroforms (Siedep. 61 °) vom Alkohol (Siedep. 78 °) und Aethylisonitril (Siedepunkt 78 °) entfernt werden. Aus der alkoholischen Lösung ist das Isonitril zwar durch Wasser ausfällbar, aber die wenigen Tröpfchen, die sich ausschieden, enthielten immer auch noch Chloroform. Es war offenbar nur wenig Isonitril entstanden, sodass ich von einer Isolierung desselben absehen musste und mich mit seiner einwandfreien Feststellung begnügte: Ich überzeugte mich, dass der Geruch ganz der gleiche war, wie der, welcher beim Erwärmen von Chloroform, Aethylamin und alkoholischer Kalilauge entsteht und somit dem Aethylisonitril eigen sein musste. Ein sicherer Weg zur Identifizierung des Isonitrils war dessen Verseifung mit Salzsäure.

Das von Anfang der Destillation an bis 90 ° übergangene Destillat des Reaktionsproduktes wurde in einem Scheidetrichter allmählich mit verdünnter kalter Salzsäure versetzt und gut durchgeschüttelt. Der starke Geruch nach Isonitril verschwand nach kürzester Zeit vollkommen. Merkwürdigerweise trat auf Zusatz von Salzsäure eine sehr starke

dunkelblauviolette Färbung der ganzen Flüssigkeit ein. Das Violett ging auf Zusatz von Kalilauge in schwaches Gelb über, um auf abermaliges Ansäuren mit Salzsäure wieder aufzutreten. Die Ursache dieser Färbung, die auch bei Parallelversuchen wahrgenommen wurde, blieb unbekannt.

Das Chloroform wurde aus dem Scheidetrichter abgelassen. In der wässerigen, etwas Salzsäure und Alkohol haltigen Schicht mussten sich Ameisensäure und salzsaures Aethylamin befinden, wenn ursprünglich Aethylisonitril vorhanden war.

Die Lösung wurde destilliert, um darin die Ameisensäure und das salzsaure Aethylamin nachzuweisen. In dem Destillat wurde die überschüssige Salzsäure in der Kälte mit überschüssigem Silbernitrat gefällt und nach zwei Tagen vom Chlorsilber abfiltriert. Beim Erwärmen des vollkommen klaren Filtrates fiel sofort metallisches Silber aus, ein Beweis, dass Ameisensäure vorhanden war.

Die im Destillationskolben zurückgebliebene Flüssigkeit wurde auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Eine sehr geringe Menge des Trockenrückstandes wurde mit alkoholischer Kalilauge und Chloroform versetzt und erwärmt. Sogleich trat wieder der Geruch des Aethylisonitrils auf, woraus die Anwesenheit von salzsaurem Aethylamin hervorgeht.

Konnte schon wegen des charakteristischen Geruches kaum ein Zweifel über die Anwesenheit des Aethylisonitrils im Reaktionsprodukte bestehen, so war dasselbe durch diese Verseifung mit voller Sicherheit festgestellt.

Ueber diese Bildung des Isonitrils ist folgendes zu sagen: Man darf annehmen, dass bei der Reaktion zwischen Natriumamid, Chloroform und Alkohol vorübergehend Natriumalkoholat gebildet wird. Ammoniak entsteht ebenfalls. Nach Köhler[1]) bildet sich nun bei der Einwirkung von trockenem Ammoniak auf entstehendes Natriumalkoholat etwas Aethylamin. Meunier und Desparmet[2]) haben gezeigt, dass bei der Reaktion: $NH_2R + CHCl_3 + 3KOH = RNC + 3KCl + 3H_2O$ die alkoholische Kalilauge durch Natriumamid ersetzt werden kann. Es sind somit alle Faktoren für die Bildung von Aethylisonitril vorhanden.

---

[1]) Ber. 11, 2093.

[2]) Bulletin d. l. soc. chim. 1907 I 342.

II. Untersuchung der Flüssigkeit in den Peligotröhren.

Die Flüssigkeit der Röhren roch intensiv nach Aethylisonitril. Es hatten sich darin ca. 2 ccm eines schweren Oeles abgeschieden. Das Oel zeigte nach dem Trocknen einen Siedepunkt von 61°. Beim Kochen mit Resorcin und Kalilauge trat Rotfärbung ein. Es war also Chloroform, das bei der heftigen Reaktion im Kühler nicht mehr verdichtet worden war und sich erst im Wasser der gekühlten Vorlage abgesetzt hatte. Auf die gleiche Weise war auch etwas Alkohol in die Vorlage gelangt.

Ausserdem fand sich in der Vorlageflüssigkeit Salzsäure, wenig Kohlensäure, vor allem aber sehr viel freies Ammoniak.

Salzsaures Aethylamin war ebenfalls vorhanden. Es konnte aus freiem Aethylamin und Salzsäure, oder aus Aethylisocyanid durch die verseifende Wirkung der Salzsäure entstanden sein.

Es wurde nachgewiesen, indem die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, in Wasser gelöst und wieder abgedampft wurde, sodass schliesslich der Rückstand den Geruch nach Aethylisonitril vollständig verloren hatte. Erhitzte man ein wenig von dem Rückstand mit alkoholischer Kalilauge und Chloroform, so trat sofort der intensive Geruch des Aethylisocyanids auf, was nur von der Anwesenheit des Aethylamins im Rückstand herrühren konnte.

III. Untersuchung der Gase.

Das Gas, das bei der Reaktion entstanden war, brannte mit nicht stark leuchtender Flamme.

Trotzdem es vor seinem Eintritt in den Quecksilbergasometer die mit Wasser gefüllten Röhren passiert hatte, enthielt es noch bedeutende Mengen von Ammoniak. Nach vollständiger Entfernung des Ammoniaks durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure wurde damit eine vollständige Gasanalyse nach der Methode von Hempel ausgeführt:

Kohlensäure konnte im Gase nicht mehr gefunden werden, weil die geringe Menge derselben schon in der Vorlage mit dem Ammoniak absorbiert worden war.

Die Luft, die sich in dem Gase befand, wurde durch Bestimmung des Sauerstoffs ermittelt. Der Sauerstoffgehalt

mit 3,8 multipliziert, ergibt dann den entsprechenden Stickstoffgehalt. Beide zu einander addiert, geben den Luftgehalt des Gases an. Dabei ist die Voraussetzung gemacht, dass bei der Reaktion kein Sauerstoff entstanden ist, eine Annahme, die ich dadurch für bestätigt halte, dass der Sauerstoff und der Stickstoff sich niemals in einem kleineren Verhältnisse als 1 : 3,8 vorfanden.

Die Gasanalysen von verschiedenen Versuchen, bei denen die Versuchsbedingungen die gleichen waren, führten zu dem Resultat, dass bei der Reaktion zwar stets die gleichen Gase entstehen, dass aber das Mengenverhältnis der einzelnen Gase zu einander nicht konstant ist.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Gasanalysen von den zwei Versuchen angegeben, bei welchen die einzelnen Gasvolumina die grössten Unterschiede aufweisen.

Gasvolumina in %, gefunden durch Analyse des abgesaugten Gasgemisches.

Gasart	I	II
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	13,4 %	10,3 %
Sauerstoff	3,4 %	5,0 %
Kohlenoxyd	24,8 %	35,6 %
Wasserstoff	33,6 %	22,3 %
Methan	11,4 %	5,2 %
Stickstoff (aus der Differenz)	13,4 %	21,6 %
Stickstoff (aus dem Sauerstoff berechnet)	12,9 %	19,0 %
Differenz zwischen Stickstoff (aus der Differenz) und Stickstoff (aus dem Sauerstoff berechnet)	0,5 %	2,6 %

Gasvolumina in %, erhalten durch Umrechnung obiger Angaben auf luftfreies Gasgemisch, wobei als Luft die Summe des Sauerstoffs und des daraus berechneten Stickstoffes angenommen wurde.

Gasart	I	II
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	16,0 %	13,6 %
Kohlenoxyd	29,6 %	46,8 %
Wasserstoff	40,1 %	29,3 %
Methan	13,6 %	6,8 %
Stickstoff	0,7 %	3,5 %

Wasserstoff und Methan wurden gewöhnlich mittelst der Explosionspipette bestimmt, nur zur Kontrolle wurde gelegentlich der Wasserstoff in der Winkler'schen Palladiumasbestkapillare und das Methan in der Winkler'schen Verbrennungspipette verbrannt.

An Grenzkohlenwasserstoffen schien nur Methan anwesend zu sein, was aus der Bestimmung der Kontraktion nach der Explosion, aus der entstandenen Kohlensäuremenge und aus der Sauerstoffmenge, die zur Verbrennung der Gase verbraucht wurde, hervorgeht.

In nachstehender Tabelle sind die einzelnen Daten der zwei Analysen angegeben, aus denen die Mittelwerte I für die vorigen Tabellen für Wasserstoff und Methan berechnet wurden.

	A	B	Mittelwert
Gasrest nach Absorption aller absorbierbaren Gase	58,8 ccm	58,4 ccm	
Zur Explosion angewandte Gasmenge	14,6 ccm	15,2 ccm	
Zur Explosion angewandte Luftmenge	83,2 ccm	84,6 ccm	
Sauerstoffgehalt der angewandten Luftmenge	17,3 ccm	17,6 ccm	
Gesamtkontraktion	17,4 ccm	19,8 ccm	
Entstandene Kohlensäure = vorhanden gewesenes Methan	2,6 ccm	3,2 ccm	
Kontraktion, durch Kohlenwasserstoff bewirkt, unter der Voraussetzung, dass nur Methan vorhanden war	5,2 ccm	6,4 ccm	
Kontraktion, durch Verbrennung des Wasserstoffs bewirkt	17,4—5,2 = 12,2 ccm	19,8—6,4 = 13,4 ccm	
Nach der Explosion noch vorhandener Sauerstoff	7,9 ccm	6,3 ccm	
Verbrannter Sauerstoff, erhalten durch Subtraktion des nicht verbrannten O_2 von der Menge des angewandten O_2	17,3—7,9 = 9,4 ccm	17,6—6,3 = 11,3 ccm	
Verbrannter Sauerstoff, erhalten durch Rechnung unter der Annahme, dass unter den verbrennbaren Gasen nur Wasserstoff und Methan vorhanden waren	9,3 ccm	10,9 ccm	
Wassersoff in %	32,8 %	34,4 %	33,6 %
Methan in %	10,5 %	12,3 %	11,4 %

Die einerseits durch Rechnung, andererseits durch Absorption erhaltenen Volumina des bei der Explosion verbrauchten Sauerstoffes stimmen untereinander sehr wohl überein. Ausser Methan können daher höchstens Spuren anderer Grenzkohlenwasserstoffe vorhanden gewesen sein, denn während ein Volumen Methan nur zwei Volumina Sauerstoff zur Verbrennung braucht, erfordert ein Volumen des nächst höheren Gliedes, Aethan, schon $3\,^1{}_2$ Volumina Sauerstoff. Angenommen in den zur Explosion angewandten 14,6 ccm des Gasrestes seien statt 2,6 ccm Methan 2,5 ccm Methan + 0,1 ccm Aethan, so wird dadurch schon um 0,2 ccm mehr Sauerstoff zur Verbrennung verbraucht, als wenn die 2,6 ccm nur aus Methan bestehen.

An ungesättigten Kohlenwasserstoffen waren in den bei der Reaktion entwickelten Gasen Aethylen und Acethylen vorhanden.

Das Acethylen wurde als Acethylenkupfer festgestellt; dazu wurde folgendes Reagens benutzt[1]: 1 Gramm Kupfernitrat, 4 ccm konz. Ammoniak und 3 Gramm Hydroxylamin werden auf 50 ccm Wasser verdünnt. — Beim Durchleiten des Gases durch diese Lösung fiel sofort der rote Niederschlag des Acethylenkupfers aus.

Um das Aethylen nachzuweisen, wurde aus dem Gase zuerst das Acethylen in einer Gasrestflasche mit der eben erwähnten Kupferlösung absorbiert, dann wurde der Gasrest in eine mit Bromwasser gefüllte Hempel'sche Pipette gebracht. Nach kurzer Zeit bildeten sich Oeltropfen von Aethylenbromid.

Reaktion zwischen Natriumamid, Chloroform und Aethylalkohol bei geänderten Bedingungen.

In den folgenden Versuchen bemühte ich mich, die Heftigkeit der Reaktion zu mildern, was in einem Falle auch gelang.

I. Im Gegensatz zu den früheren Versuchen wurde jetzt in die gekühlte Mischung von Chloroform und Aethylalkohol das gepulverte Natriumamid in ganz kleinen Portionen eingetragen.

Die Reaktion verlief jedoch ebenso stürmisch wie früher. Das eingetragene Natriumamid reagierte augenblicklich und oft unter Funkensprühen.

---

[1]) B. B. 32, S. 2698 (1899); Treadwell, Lehrb. f. anal. Chem. 1907 II, 562.

Die Reaktionsprodukte waren die gleichen, wie bei den früher beschriebenen Versuchen.

II. Da Aethyläther nicht mit Natriumamid reagiert, wurde er beim folgenden Versuche als Verdünnungsmittel benutzt. Zu dem gepulverten Natriumamid liess ich eine Mischung von einem Gewichtsteil Chloroform und Alkohol und drei Gewichtsteilen absolutem Aether allmählich fliessen. Die Reaktion verlief regelmässig und durchaus nicht mehr heftig. Gleichwohl waren die Reaktionsprodukte genau die gleichen, wie bei den früheren Versuchen, nur war mehr Cyanid entstanden. Die Gasanalyse weist keine auffallenden Besonderheiten auf.

Gasart	Gasvolumina in %	
	gefunden durch Analyse des abgesaugten Gases	erhalten durch Umrechnung auf luftfreies Gas
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe	9,8 %	12,6 %
Sauerstoff	4,6 %	
Kohlenoxyd	39,0 %	50,1 %
Methan	8,2 %	10,5 %
Wasserstoff	19,4 %	25,9 %
Stickstoff (aus der Differenz)	19,0 %	
Stickstoff (aus dem Sauerstoff berechnet)	17,5 %	
Differenz zwischen Stickstoff (aus der Differenz) und Stickstoff (aus dem Sauerstoff berechnet)	1,5 %	

Aethylen und Acethylen waren ebenfalls vorhanden.

Bei all den angeführten Gasanalysen ist der sich aus der Differenz ergebende Stickstoffgehalt etwas höher, als die aus dem Sauerstoffgehalt berechnete Stickstoffmenge. Es ist das wohl auf die bei Gasanalysen stets sich ergebenden kleinen Ungenauigkeiten zurückzuführen, doch ist es auch leicht möglich, dass bei manchen Versuchen etwas freier Stickstoff entstanden war.

Bei der Reaktion zwischen Natriumamid, Chloroform und Aethylalkohol konnten also folgende Körper festgestellt werden: Chloride, Cyanide, Salzsäure, etwas Kohlensäure, Ammoniak frei und gebunden, karbaminsaures Ammonium, Aethylisocyanid, Aethylamin, Acethylen, Aethylen, Kohlenoxyd,

Wasserstoff, Methan. Ausserdem waren harzähnliche Stoffe und in einigen Fällen auch wohl Stickstoff gebildet worden.

Ein Bild über den Verlauf der Reaktion zu entwerfen, ist bei der Kompliziertheit des Vorganges unmöglich.

War die O H-Gruppe das Alkohols von Bedeutung für die Reaktion, so musste dieselbe in ähnlicher Weise verlaufen, wenn man statt des Aethylalkohols einen anderen Alkohol, etwa Methylalkohol, nimmt. Der Verlauf dieser Reaktion wird im Folgenden besprochen.

Natriumamid, Chloroform und Methylalkohol.

Vor allem überzeugte ich mich, dass Methylalkohol mit Natriumamid genau wie Aethylalkohol nur unter Bildung von Ammoniak und Natriumalkoholat reagiert.

Die Reaktion zwischen Natriumamid, Chloroform und Methylalkohol wurde in der Weise ausgeführt, dass zu ca. 60 gr. gepulverten Natriumamids ein Gemisch von ca. 120 gr. Chloroform und ca. 36 gr. Methylalkohol unter Kühlung allmählich zugegeben wurde.

Die Reaktion war nicht sehr lebhaft; bald musste die Kühlung aufgegeben werden, damit überhaupt weitere Reaktion erfolgte.

Das Reaktionsprodukt hatte ein ganz ähnliches Aussehen, wie das bei Anwendung von Aethylalkohol. Es wurde in gleicher Weise, wie die mit Aethylalkohol erhaltenen Produkte untersucht. Unverbrauchtes Natriumamid war nicht mehr vorhanden.

Es waren ganz die gleichen Körper entstanden, wie bei den Reaktionen mit Aethylalkohol, nur statt Aethylisocyanid war Methylisocyanid und statt Aethylamin war Methylamin gebildet worden. Natriumcyanid war nur in Spuren vorhanden.

Das Destillat war nur ganz schwach gelblich gefärbt. Es hatte den Geruch der Isonitrile, jedoch unterschied sich der Geruch nicht unwesentlich von dem des Aethylisonitrils. Durch eine Probe überzeugte ich mich, dass es der Geruch des Methylisonitrils war. Eine Verseifung mit verdünnter Salzsäure ergab die Anwesenheit von Isonitril. Auf Zusatz der Salzsäure zum Destillat wurde die Flüssigkeit nicht dunkelviolett, wie bei der Reaktion mit Aethylalkohol, sondern schön rosafarben. Durch Zusatz von Kalilauge färbte sie sich gelb, um beim Ansäuren wiederum rosafarben zu werden.

Das Wasser der vorgelegten Peligoröhren enthielt neben Salzsäure, etwas Kohlensäure und Ammoniak, auch salzsaures Methylamin. Das Amin wurde in gleicher Weise, wie bei der Reaktion mit Aethylalkohol festgestellt.

An Gasen waren sämtliche vorhanden, die bei der analogen Reaktion mit Aethylalkohol aufgetreten waren.

Die Reaktion zwischen Natriumamid, Chloroform und Methylalkohol unterscheidet sich von der Reaktion mit Aethylalkohol nur durch die weit geringere Heftigkeit, mit der sie erfolgt. Die Reaktionsprodukte sind ganz die gleichen, bezw. analogen. Diese Tatsache berechtigt zu dem Schluss, dass es die O H-Gruppe des Alkohols ist, welche die eigenartige Reaktion hervorruft.

Literatur-Uebersicht.

Gay Lussac und Thénard: (Entdeckung des Kaliumamids; Verhalten des geschmolzenen Kaliumamids zu Sauerstoff) Ann. d. Chim. 78. I, 269; 79 I, 53.

Davy. Phil. Trans. 1, 39.

Geuther und Beilstein: „Ueber das Natriumamid". Ann. chem. pharm. 108 (1858) 88 (Einwirkung des Natriumamids auf Kohlenoxyd, Schwefelkohlenstoff, Kohlensäure, Salzsäure, Chloraethyl, Chlorkohlenoxyd, Aethylenchlorid, Chloroform, Ammoniumchlorid, und Ammoniumjodid).

Baumert und Landolt: „Ueber die Einwirkung des Kaliumamids auf einige organische Verbindungen". Ann. chem. Pharm. 111, (1859) 1 (Verhalten des Kaliumamids zu Benzoylchlorid, Phenylchlorid, Acethylchlorid, absolutem Aethylalkohol, Phenol, Essigsäureanhydrid, Milchsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid und Estern).

Drechsel und Krüger: „Beiträge zur Kenntnis des Cyanamids". J. pr. Chem. 21 (1880) 90 (Kaliumcyanat und Natriumamid. Natriumamid und Kohlenstoff).

Patentschrift d. D. Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. 126241, 148046, 149678. (Darstellung von Cyanid aus Natriumamid, Ammoniak und Kohle).

Joannis: „Ueber Natriumamid und Dinatriumammoniumchlorid". Compt. r. 112, 392. (Zerfall des Natriumammoniums in Natriumamid und Wasserstoff).

Wislicenus: Synthese der Stickstoff-Wasserstoffsäure. Ber. d. D. Ch. Ges. 25 (1892) I, 2084.

Titherley: „Sodium, Potassium and Lithiumamides". Journ. of Chem. soc. 1894, I, 504.

De Forcrand: „Ueber Natriumamid". Compt. r. 121, 66 (Kalorimetrische Untersuchungen).

Titherley: „Natriumamid und einige seiner Substitutionsprodukte". Proceedings Chem. soc. (1896—97) 175, 45.

Schumann: „Ueber die Einwirkungsprodukte von Schwefeldioxyd auf Ammoniak". Zeitschr. f. anorg. Chemie 23, 43, (Kaliumamid und Schwefeldioxyd).

Ruff: „Zur Kenntnis des Jodstickstoffes". Ber. d. D. Chem. Ges. 1900 III, 3025 (Reaktion zwischen Natriumamid und Jod in flüssigem Ammoniak).

Patent der Deutsch. Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. D.R.P. 137955 vom 18. I. 1901 (Anwendung von Natriumamid an Stelle von Aetznatron bei der Heumann'schen Indigosynthese).

Patent der Höchster Farbwerke: D.R.P. 134982 vom 16. III. 02. (Umwandlung des Acetons in Isophoron durch Natriumamid).

M. Freund und E. Speyer: „Ueber die Anwendung von Natriumamid als Kondensationsmittel". Berichte d. D. Chem. Ges. 35 II, (1902) 2321 (Darstellung von Acetessigester aus Essigester. Darstellung von Isophoron aus Aceton).

Titherley: „Studien über die Einwirkung von Natriumamid und acylsubstituirten Natriumamiden auf organische Ester". Proceedings chem. soc. 18, 186. Journ. Ch. Soc. London 81, 1520.

Mentrel: Dissertation Nancy 1902. Chem. Centr. Bl. 1903 I, 276 (Verhalten des Natriumamids beim Erhitzen).

Brühl: „Neuere Versuche über Kampfokarbonsäuren". Ber. d. D. chem. Ges. 36 (1903) 1305 (Ersatz des Natriums durch Natriumamid).

Dennis und Brown: „Stickstoff-Wasserstoffsäure und die anorganischen Trinitride". Zeitschr. f. anorg. Chem. 40, 67 (Herstellung und Analyse von Natriumamid).

Winter: „Eine Untersuchung des Natriumamids und einiger Reaktionsprodukte desselben". Journ. Americ. Chem. Soc. 26, 1484 (Allgemeines über Natriumamid. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Natriumamid. Gelber Phosphor und Natriumamid).

Rengade: Compt. r. 140 (1905) 1183 (Einwirkung von Sauerstoff auf eine Lösung von Kaliumamid in flüssigem Ammoniak).

Edw. C. Franklin: „Reaktionen in flüssigem Ammoniak". Journ. Americ. chem. Soc. 27, 820 (Verschiedene Schwermetallsalze reagieren mit in flüssigem Ammoniak gelöstem Kaliumamid unter Bildung von Amiden, Imiden, Nitriden).

Claisen: „Ueber einige Synthesen unter Anwendung von Natriumamid". Ber. d. D. chem. Ges 38 (1905) 693. (I. Anwendung des Natriumamids für die Kondensation der Ketone mit Säureestern. II. Alkylierung von Ketonen unter Anwendung von Natriumamid. III. Einwirkung von Monochloressigester auf Ketone bei Gegenwart von Natriumamid).

Claisen: „Ueber den Verlauf der Natracetessigestersynthese". Ber. d. D. chem. Ges. 38, (1905) 709 (Das Natriumamid bietet einen ausgezeichneten Ersatz des Natriums für die Esterkondensationen).

Ephraim: „Zur Kenntnis des Natriumamids". Zeitschr. f. anorg. Chem. 44, 185 (Einwirkung des Natriumamids auf Schwefel, Brom, Jod, Magnesium, Eisen, Zinn, Kupfer. Silber, Borsäureanhydrid, Bleioxyd, Kupferoxyd, Kadmiumoxyd, Quecksilberoxyd, Antimontrioxyd, Arsentrioxyd, Chromsäureanhydrid, Chromoxyd, Ferrioxyd, Manganoxydoxydul, Zinkoxyd, Wolframsäure, Vanadinpentoxyd,

Natriumchromat, Bleisulfid, Kupfersulfid, Wismuthsulfid, Antimonsulfid, Arsentrisulfid, Kupfersulfat, Bleisulfat, Natriumsulfat, Bleichlorid, Quecksilberchlorid, Silberchlorid, Zinnchlorür, Zinkchlorid, Bariumchlorid, Kalziumchlorid, Kaliumchlorid, Kupferphosphat, Ferrophosphat, Kalziumphosphat, Bleinitrat, Silbernitrat, Wismuthnitrat, Kaliumnitrat, Kaliumchlorat, Bleiborat, Natriumborat, wasserhaltige Verbindungen, Phosphorpentachlorid).

Ruff und Geisel: „Ueber die Natur der sogenannten Metallammoniumverbindungen". Ber. d. D. chem. Ges. 39, (1906) I 828. (Bildung von Alkalimetallamid und Wasserstoff aus Alkalimetall und flüssigem Ammoniak. Entstehung von Alkalimetallamid und Wasserstoff aus Alkalimetallhydrid und flüssigem Ammoniak).

Mayer: „Ueber die Konstitution und Bildungsweise der Kyanalkine genannten trimolekularen Nitrile". Ber. K. Sächs. Ges. Wiss. Math. phys. Kl. 57, 324 (Die Kyanalkinbildung verläuft mit Natriumamid glatter als mit Natrium).

Sachs: „Eine neue Darstellungsweise für aromatische Amine". Ber. d. D. chem. Ges. 39 (1906) 3006. (Die Ueberlegenheit der Amidschmelze gegenüber der Alkalischmelze).

Meunier und Desparmet: „Ueber einige Reaktionen des Natriumamids". Compt. r. 144, 273 (Einwirkung von Natriumamid auf Aldehyd, Aethylenbromid, Chloroform, Chloroform und Anilin. Verwendung von Natriumamid an Stelle von Natriumaethylat zur Darstellung von Natriumverbindungen).

Fitzgerald: „Reaktionen mit flüssigem Ammoniak". Journ. Americ. Chem. Soc. 29, 656.

Bouvault und Blanc: „Synthesen von Camphenilonderivaten". Compt. r. 147, 1314.

Haller und Bauer: „Ueber die Produkte der Einwirkung des Natriumamids auf die Ketone". Compt. r. 147 (1908) 824.

Haller und Bauer: „Ueber ein allgemeines Verfahren zur Darstellung der Monoalkyl-, Dialkyl- und Trialkylacetophenone". Compt. r. 148, 70.

Haller und Bauer: „Ueber eine allgemeine Darstellungsweise der Trialkylessigsäuren". Compt. r. 148, 127.

Haller und Bauer: „Ueber die spaltende Wirkung des Natriumamids auf einige aromatische Ketone und Aldehyde" Ann. Chem. et phys. (8) 16, 145.

Haller und Bauer: „Ueber den Dimethylcampfer und die Dimethylcampholsäure". Compt. r. 148 (1909) 127.

Haller und Bauer: „Alkylierung der aliphatischen Ketone unter Zuhilfenahme von Natriumamid". Compt. r. 149, 5; 150, 582; 150, 661.

Anhang.

Ueber quantitative Bestimmung der Salpetersäure.

Ich hatte Veranlassung, zahlreiche Bestimmungen von Salpetersäure auszuführen. Da in der Literatur die Ansichten über die Brauchbarkeit der einzelnen Methoden ziemlich verschieden sind, so studierte ich einige Methoden in Hinsicht auf ihre Genauigkeit, rasche Ausführbarkeit und allgemeine Brauchbarkeit.

Es wurden Versuche mit folgenden Methoden angestellt:

I. Bestimmung der Salpetersäure als Stickoxyd nach Schlösing und Grandeau, modifiziert von Thiemann und Schulze,

II. Methode nach Devarda,

III. nach Reich,

IV. nach Busch.

Als Ursubstanz wurde zu sämtlichen Analysen das gleiche Kaliumnitrat verwendet: reinstes Kaliumnitrat wurde zweimal umkristallisiert und bei 120° getrocknet. Es enthielt keine Spur von Nitrit.

I. Methode nach Thiemann und Schulze.

Prinzip: Erhitzt man ein Nitrat mit Ferrochlorid und Salzsäure, so wird die Salpetersäure zu Stickoxyd reduziert. Das Stickoxyd wird aufgefangen, gemessen und aus dem gefundenen Volumen das Gewicht berechnet.

Der zur Analyse dienende Apparat ist einfach und in jedem Lehrbuch für analytische Chemie [1]) beschrieben, weshalb hier

[1]) Vergl. Treadwell, Lehrb. d. anal. Chem. 1907, II, 345. Miller und Kiliani, Lehrb. d. anal. Chem. 1903, 334.

von einer Schilderung abgesehen werden kann. Der Apparat, der mir durch die Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. Dr. W. Muthmann zur Verfügung gestellt wurde, war im Prinzip dem gleich, welcher in den Lehrbüchern beschrieben ist, jedoch mit einigen praktischen Anordnungen, wie Wassermantelkühlung, Kölbchen mit eingeschliffenem Glasstopfen usw. versehen. Er wurde von den „Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf", Berlin geliefert und findet Verwendung zur Bestimmung des Stickstoffes in den Pulverfabriken.

Die angewandte Ferrochloridlösung war bis zur Kristallisation gesättigt.

Da das Stickoxyd in Wasser und auch in Kalilauge etwas löslich ist, so wurde das Volumen regelmässig 10 Minuten nach Beendigung des Versuches abgelesen.

Stickstoffbestimmung im Kaliumnitrat.

Theoretischer Stickstoffgehalt des Kaliumnitrates = 13,88 %.

Stickoxyd aufgefangen über nicht ausgekochtem destilliertem Wasser.

Angewandtes Kaliumnitrat	0,5383 gr.	0,5700 gr.	0,5564 gr.	0,5662 gr.	0,5294 gr.
Volumen des Stickoxyds	129,2 ccm	137,0 ccm	132,7 ccm	136,0 ccm	127,8 ccm
Barometerstand	719 mm	719 mm	719 mm	719 mm	722 mm
Temperatur	11°	11°	11°	11°	11°
Stickstoffgehalt	13,51 %	13,53 %	13,43 %	13,52 %	13,65 %

Stickoxyd aufgefangen über frisch ausgekochtem destilliertem Wasser.

Angewandtes Kaliumnitrat	0,5468 gr.	0,5124 gr.	0,5020 gr.
Volumen des Stickoxyds	132,8 ccm	123,6 ccm	121,7 ccm
Barometerstand	712 mm	712 mm	712 mm
Temperatur	11°	11°	11°
Stickstoffgehalt	13,54 %	13,44 %	13,51 %

Stickoxyd, aufgefangen über frisch ausgekochter 10%iger Kalilauge.

Angewandtes Kaliumnitrat	0,5476 gr.	0,5206 gr.	0,5409 gr.	0,6004 gr.
Volumen des Stickoxyds	134,7 ccm	124.7 ccm	129,0 ccm	145,4 ccm
Barometerstand	712,5 mm	721 mm	721 mm	718 mm
Temperatur	11,5°	11°	11°	12°
Stickstoffgehalt	13,69 %	13,52 %	13,46 %	13,55 %

Stickoxyd, aufgefangen über 1%iger Jodkaliumlösung.[1])

Angewandtes Kaliumnitrat	0,5361 gr.	0,5189 gr.	0,5401 gr.
Volumen des Stickoxyds	132,2 ccm	128,3 ccm	133,3 ccm
Barometerstand	716 mm	716 mm	717 mm
Temperatur	11°	11°	12°
Stickstoffgehalt	13,82 %	13,86 %	13,79 %

Die Kalilauge und die Jodkaliumlösung wurden vor dem Ablesen des Stickoxydvolumens immer erst durch Wasser ersetzt.

Aus den Tabellen ist ersichtlich, dass es gleichgültig ist, ob man als Absperrflüssigkeit 10%ige Kalilauge oder destilliertes Wasser in frisch ausgekochtem oder unausgekochtem Zustand verwendet. Die Resultate sind dabei durchschnittlich um 0,35 % zu niedrig.

Fängt man dagegen das Stickoxyd über 1%iger Jodkaliumlösung auf, so erreichen die Resultate fast den theoretischen Wert.

Demnach ist die Salpetersäurebestimmung nach Thiemann und Schulze eine vorzügliche Methode; dazu kommt noch, dass andere Salze und auch organische Körper keinen störenden Einfluss auf die Analyse ausüben. Die Analyse erfordert kaum mehr als ½ Stunde Zeit. Allerdings ist zur sicheren Ausführung dieser Salpeterbestimmung einige Uebung nötig.

[1]) Vergl. Glaser, Zeitschr. f. anal. Chem. 31, 285.

II. Methode nach Devarda[1]).

Prinzip: Das Nitrat wird durch nascierenden Wasserstoff zu Ammoniak reduziert, das Ammoniak dann in eine Vorlage übergetrieben, die mit einer abgemessenen Menge von $^1/_2$ n. Schwefelsäure beschickt ist. Die Menge des entstandenen Ammoniaks wird durch Zurücktitrieren der überschüssigen Schwefelsäure mit Kalilauge bestimmt.

Zur Ausführung der Salpetersäurebestimmung nach Devarda wurde genau die Apparatur verwendet, wie sie Treadwell in seinem Lehrbuch beschreibt. Der Apparat besteht im wesentlichen aus einem Erlenmeyer-Kolben von 800 ccm Inhalt und zwei Peligotröhren, die als Vorlage dienen. Im Erlenmeyerkolben findet die Reduktion des Nitrates statt.

Die Ausführung der Analyse geschieht nach Meissel[2]) in folgender Weise: ca. 0,5 gr. des Nitrates werden in dem Kolben in 100 ccm Wasser gelöst; dazu gibt man 5 ccm Alkohol, 50 ccm Kalilauge (spez. Gew. 1,3) und schliesslich 2—2,5 Gramm pulverisierte Devarda'sche Legierung[3]).

Die Reaktion trat meist schon in der Kälte nach wenigen Sekunden sehr lebhaft ein. Als sie nach etwa 30—40 Minuten nachliess, wurde langsam zu lebhaftem Kochen erhitzt und das Ammoniak in die Vorlagen destilliert. Die Destillation wurde $^1/_2$ Stunde fortgesetzt, wobei gleich von Anfang der Destillation an ein Luftstrom durch den Apparat geschickt wurde, um einen Unterdruck sicher zu vermeiden.

Die überschüssige Schwefelsäure mit Methylorange als Indikator wurde zuerst mit $^1/_2$ n. Kalilauge auf Gelb, und dann wieder mit $^1/_{10}$ n. Schwefelsäure bis zum Farbenumschlag titriert.

Eine Analyse nahm etwa 1 $^1/_2$ Stunden Zeit in Anspruch. Mit Ausnahme zweier aus nicht wahrzunehmenden Gründen gänzlich misslungener Versuche wurden sehr gute Resultate erhalten.

Bei Gegenwart von stickstoffhaltigen organischen Substanzen lässt sich die Methode natürlich nicht verwenden.

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 33, (1894) 113.

[2]) „ „ „ „ 33, (1894) 113.

[3]) Die Devarda'sche Legierung besteht aus 50 % Kupfer, 45 % Aluminium und 5 % Zink.

Stickstoffbestimmung in Kaliumnitrat.

Angewandtes Kaliumnitrat	Durch Ammoniak neutralisierte $^1/_2$ n. Schwefelsäure	Stickstoffgehalt
0,4636 gr.	9,1 ccm	13,78 %
0,4939 gr.	9,7 ccm	13,79 %
0,5253 gr.	10,4 ccm	13,90 %
0,5185 gr.	10,2 ccm	13,81 %
0,5109 gr.	10,1 ccm	13,88 %

III. Methode nach Reich[1]).

Beim Erhitzen eines Gemisches von trockenem Nitrat mit überschüssiger Kieselsäure entsteht kieselsaures Salz, während Stickstoff und Sauerstoff im Verhältnis des Stickstoffpentoxyds entweichen. Aus der Gewichtsdifferenz vor und nach dem Glühen ergibt sich die Menge an Stickstoffpentoxyd.

Das Gemisch darf nur einer schwachen, bei Tag eben sichtbaren Rotglut ausgesetzt werden. Die Reaktion soll nach Reich in $^1/_2$ Stunde beendet sein.

Bei den angeführten Versuchen war stets wiederholtes Glühen nötig, bis Gewichtskonstanz erreicht wurde. Infolgedessen nahm jeder Versuch 1—2 Stunden in Anspruch.

Stickstoffbestimmung in Kaliumnitrat.

Angewandtes Kaliumnitrat	Glühverlust	Stickstoffgehalt
0,5167 gr.	0,2722 gr.	13,69 %
0,4332 gr.	0,2303 gr.	13,81 %
0,4870 gr.	0,2554 gr.	13,63 %

Bei Anwendung von reinem Nitrat ergaben die Analysen also hinreichend genaue Resultate.

Reich gibt an, mit einem Gemisch von $^4/_5$ Kochsalz und $^1/_5$ Salpeter noch sehr brauchbare Werte erhalten zu haben.

Da aber viele Chloride und andere Salze beim Erhitzen verändert werden, da ausserdem die Abwesenheit hygroskopischer Substanzen Bedingung ist, so ist die Reich'sche Methode nur sehr beschränkter Anwendung fähig.

[1]) Zeitschr f. anal. Chemie 1 (1862), 86.

IV. Methode nach Busch [1]).

Die Salpetersäurebestimmung nach Busch ist eine Fällungsmethode. Busch fand, dass die von ihm entdeckte Base Diphenylendanilodihydrotriazol, kurz, „Nitron" genannt, mit Salpetersäure ein sehr schwer lösliches Salz, $C_{20} H_{16} N_4 \cdot H N O_3$, bildet und deshalb zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure benutzt werden kann. Die Angabe von Busch lautet: Die Substanz, die etwa 0,1 gr. Salpetersäure enthält, wird in 80—100 ccm Wasser gelöst, mit 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt, nahe zum Sieden erhitzt und mit 10—12 ccm Nitronacetat [2]) gefällt. Nachdem die Flüssigkeit sich abgekühlt hat, lässt man etwa 2 Stunden in Eis stehen, filtriert dann durch einen Goochtigel, wäscht mit 10 ccm Eiswasser, das in kleinen Portionen zugesetzt wird, gut aus und trocknet bei 110°.

Arbeitet man nach diesen Vorschriften, so erhält man einen Niederschlag, der aus feinen glänzenden Nadeln besteht und äusserst leicht zu filtrieren ist.

Stickstoffbestimmung in Kaliumnitrat.

Angewandtes Kaliumnitrat	Gewicht des Nitronnitrates	Stickstoffgehalt
0,0990 gr.	0,3649 gr.	13,76 %
0,1260 gr.	0,4655 gr.	13,80 %
0,1250 gr.	0,4615 gr.	13,79 %
0,1101 gr.	0,4073 gr.	13,81 %
0,1198 gr.	0,4418 gr.	13,77 %

Die Methode liefert also sehr gute Resultate, aber sie ist nicht ohne weiteres allgemein anwendbar, denn nach Busch bildet das Nitron auch schwer lösliche Salze mit Bromwasserstoff, Jodwasserstoff, salpetriger Säure, Chromsäure, Chlorsäure, Ueberchlorsäure, Rhodanwasserstoffsäure, Pikrinsäure und Oxalsäure.

Die Anwesenheit der verschiedensten Metalle übt nach Gutbier auf die Salpetersäurebestimmung keinen störenden

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 38 (1905) 361. Vergl. auch Gutbier, Zeitschr. f. angew. Chemie 1905, 494.

[2]) 10 Gr. Nitron werden in 100 ccm 5%iger Essigsäure gelöst.

Einfluss aus, sofern die Metalle nicht an eine der obengenannten Säuren gebunden sind.

Gutbier mischte bei seinen Versuchen zu dem Kaliumnitrat etwa 0,4—0,5 gr. verschiedener Salze.

Ich führte einige Salpetersäurebestimmungen aus bei Gegenwart von ca. 3,5 gr. Kaliumsulfat und 0,3 gr. Mangansulfat. Es wurden dabei für Stickstoff die in folgender Tabelle stehenden Werte erhalten:

Angewandtes Kaliumnitrat	Gewicht des Nitronnitrates	Stickstoffgehalt
0,1091 gr.	0,4073 gr.	13,94 %
0,1203 gr.	0,4507 gr.	13,99 %
0,1171 gr.	0,4362 gr.	13,91 %

Die Resultate sind nur um sehr weniges zu hoch und in Anbetracht der grossen Salzmengen überraschend gut.

Da es bei meinen Versuchen wichtig war, salpetrige Säure und Salpetersäure in einer Portion zu bestimmen, so versuchte ich, ob sich die Busch'sche Methode auch dann ausführen lässt, wenn die salpetrige Säure zuerst mit $^1/_{10}$ n. Kaliumpermanganatlösung titriert wird. Meine Versuche ergaben, dass dies sehr gut möglich ist.

Als Analysensubstanz wurde reinstes Natriumnitrit verwendet. Für meine Versuche benützte ich eine Lösung von 3,405 gr. dieses Nitrites im Liter.

Die Titration wurde nach Lunge[1]) ausgeführt. Ich liess 20 ccm der Nitritlösung[2]) zu einer überschüssigen mit ca. 10 ccm verdünnter Schwefelsäure angesäuerten $^1/_{10}$ n. Kaliumpermanganatlösung zufliessen, die auf ungefähr 80 ccm verdünnt und auf 40° erwärmt wurde. Das überschüssige Kaliumpermanganat wurde mit Oxalsäure zurücktitriert, dann wurde wieder mit Kaliumpermanganat auf schwach rosa titriert.

---

[1]) Ber. d. D. Chem. Ges. 10 (1877) 1075.

[2]) Diese 20 ccm Nitritlösung, welche 0,0681 g $NaNO_2$ enthielten, entsprachen ungefähr 0,1 g KNO_3, sodass nach der Oxydation die Salpetersäure in ungefähr der gleichen Menge in der Lösung vorhanden war, wie bei den früheren Salpetersäurebestimmungen von Kaliumnitrat.

Bei der dann vorgenommenen Fällung der entstandenen Salpetersäure mit Nitron war folgendes zu beachten:

1. Kaliumpermanganat gibt mit Nitron auch in sehr starker Verdünnung einen Niederschlag.

2. Freie 1 %ige Schwefelsäure wird im Gegensatz zu ihren Salzen bei 0° mit Nitron nach längerem Stehen noch gefällt.

Das wenige Kaliumpermanganat, das die Lösung nach dem Titrieren enthält, wurde vor der Fällung der Salpetersäure reduziert, was am besten durch Zusatz von einem Tropfen stark verdünnter schwefliger Säure geschieht.

Die überschüssige Schwefelsäure wurde mit ~~Kalilauge~~ NH_3 fast neutralisiert, dann wurden einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zugegeben und die Fällung nach Angabe von Busch ausgeführt.

Die mit Nitron erhaltenen Resultate stimmten gut mit den durch Titration erhaltenen Werten überein, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

Angewandtes Natriumnitrit	0,0681 gr.	0,0681 gr.	0,0681 gr.
Verbrauchte $^1/_{10}$ n. Kaliumpermanganatlösung	19,6 ccm	19,5 ccm	19,6 ccm
Stickstoffgehalt durch Titration bestimmt	20,21 %	20,10 %	20,21 %
Gewicht des Nitronnitrates	0,3706 gr.	0,3664 gr.	0,3715 gr.
Stickstoffgehalt durch Fällung mit Nitron bestimmt	20,32 %	20,09 %	20,37 %

Aus den Untersuchungen geht hervor, dass mit jeder der erwähnten Methoden brauchbare Resultate zu erhalten sind. Die Methoden nach Devarda, Busch und namentlich die nach Reich sind in bestimmten Fällen nicht zu gebrauchen, während die Salpetersäurebestimmung nach Thiemann und Grandeau allgemeinster Anwendung fähig ist. Die Methoden nach Reich und Busch haben gegenüber den Methoden nach Devarda und Thiemann Grandeau den Vorteil, dass zu ihrer Ausführung keinerlei Apparatur erforderlich ist.